

Série A. N° 348

N° d'ordre : 372

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MENTION : SCIENCES

PAR

Jean BURKHARD

Ingénieur Chimiste I. C. S.

1^{re} THÈSE. — SUR LA CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE
FORMIQUE AVEC LES ÉTHERS ACÉTYLACÉTIQUES.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

1937 devant la Commission d'examen.

11 JUIN 1937

MM. H. GAULT, *Président.*

G. DUPONT

L. HACKSPILL } *Examinateurs.*

PARIS

VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS

23, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23

1937

**Sur la condensation de l'aldéhyde formique
avec les éthers acétylacétiques**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552225_0036

Série A. N° 348

N° d'ordre : 372

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MENTION : SCIENCES

PAR

Jean BURKHARD

Ingénieur Chimiste I. C. S.

1^{re} THÈSE. — SUR LA CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE
FORMIQUE AVEC LES ÉTHERS ACÉTYLACÉTIQUES.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenuës le

1937 devant la Commission d'examen.

MM. H. GAULT, *Président.*

G. DUPONT
L. HACKSPILL } *Examineurs.*

PARIS

VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS

23, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23

1937

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, *Professeur, Physique du Globe.*

<i>Professeurs honoraires</i> ..	H. LEBESGUE.	PÉCHARD.	MARCHIS.
	A. FERNBACH.	FREUNDLER.	VESSIOT.
	Emile PICARD.	AUGER.	P. PORTIER
	Rémy FERRIER.	BLAISE.	M. MOLLIARD ...
	Léon BRILLOUIN.	DANGEARD.	L. LAPICQUE
	GUILLT.	LESPIEAU.	

PROFESSEURS

G. BERTRAND ...	T Chimie biologique.	ROBERT-LÉVY ...	T Physiologie comparée.
M. CAULLERY ...	T Zoologie (Evolution des êtres organisés).	F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN ...	T Chimie générale.	Henri VILLAT ...	T Mécanique des fluides et applications.
Emile BOREL ...	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	Ch. JACOB	T Géologie.
Jean PERRIN	T Chimie physique.	P. PASCAL	T Chimie minérale.
H. ABRAHAM	T Physique.	M. FRÉCHET	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
E. CARTAN	T Géométrie supérieure.	E. ESCLANGON ...	T Astronomie.
A. COTTON	T Recherches physiques.	Mme RAMART-LUCAS ..	T Chimie organique.
J. DRACH	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. BÉCHIN	T Mécanique physique et expérimentale.
Charles FABRY ..	T Enseignement de Physique.	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PÉREZ ..	T Zoologie.	PAUTHENIER	Physique (P.C.B.).
Léon BERTRAND ..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	De BROGLIE	T Théories physiques.
E. RABAUD	T Biologie expérimentale.	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
M. GUICHARD	Chimie minérale.	P. JOB	Chimie générale.
Paul MONTEL ...	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	LABROUSTE	Physique du Globe.
P. WINTREBERT ..	T Anatomie et histologie comparées.	PRENANT	Zoologie.
L. BLARINGHEM ..	T Botanique.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
O. DUBOSQ	T Biologie maritime.	BOHN	Zoologie (P.C.B.).
G. JULIA	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	COMBES	T Physiologie végétale.
C. MAUGUIN ...	T Minéralogie.	GARNIER	T Mathématiques générales.
A. MICHEL-LÉVY ..	T Pétrographie.	PÈRES	Mécanique théorique des fluides.
H. BÉNARD	T Mécanique expérimentale des fluides.	HACKSPILL	Chimie (P.C.B.).
A. DENJOY	T Application de l'analyse à la Géométrie.	LAUGIER	T Physiologie générale.
L. LUTAUD	T Géographie physique et géologie dynamique.	TOUSSAINT	Technique Aéronautique.
Eugène BLOCH ...	T Physique théorique et physique céleste.	M. CURIE	Physique (P.C.B.).
G. BRUHAT	Physique.	G. RIBAUD	T Hautes températures.
E. DARMOIS	Enseignement de Physique.	CHAZY	T Mécanique rationnelle.
A. DEBIERNE	T Physique générale et radio-activité.	GAULT	Chimie (P.C.B.).
A. DUFOUR	T Physique (P.C.B.).	CROZE	Recherches physiques.
L. DUNOYER	Optique appliquée.	DUPONT	T Théories chimiques
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	LANQUINE	Géologie.
M. JAVILLIER ...	Chimie biologique.	VALIRON	Mathématiques.
L. JOLEAUD	Paléontologie.	BARRABÉ	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT	Zoologie (P.C.B.).
		F. PERRIN	Théories physiques.
		VAVON	Chimie organique.
		G. DARMOIS	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.



A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de profonde reconnaissance.

A MON MAITRE
Monsieur Henry GAULT

*Professeur à la Sorbonne
Chevalier de la Légion d'honneur*

Hommage et profonde reconnais-
sance.

SUR LA CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE FORMIQUE AVEC LES ÉTHERS ACÉTYLACÉTIQUES

INTRODUCTION

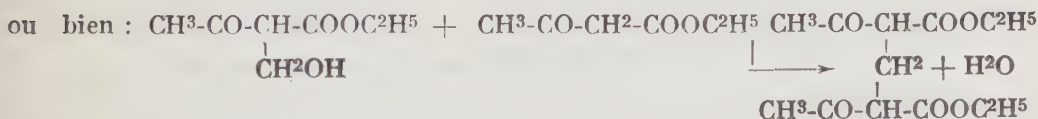
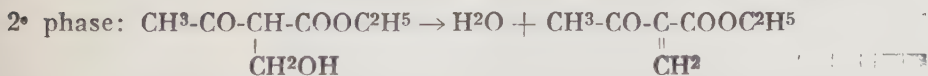
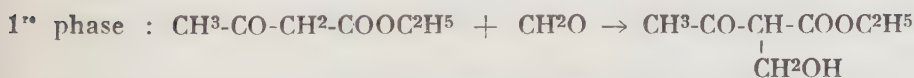
Les très nombreuses recherches effectuées depuis le travail initial de Knoevenagel (1) sur la condensation de l'éther acétylacétique avec le formaldéhyde en présence des agents de condensation les plus divers ont conduit à deux séries de composés.

I. — Ethers méthylène-mono- et bis-acétylacétiques acycliques.

II. — Ethers méthylène bis-acétylacétiques cycliques.

Les divers auteurs qui se sont occupés de cette question ont généralement admis que la réaction *fondamentale* de formation des éthers méthylène-mono- et bis-acétyl-acétiques se ramenait à l'élimination, pure et simple, d'une molécule d'eau entre l'oxygène aldéhydrique d'une molécule de formaldéhyde et les hydrogènes médians d'une ou de deux molécules d'éther acétylacétique.

Il est toutefois vraisemblable que cette réaction comporte, en réalité, deux phases successives correspondant, la première à la fixation simple de l'aldéhyde formique sur l'éther acétylacétique avec formation de cétoles, la deuxième à la deshydratation des cétoles formés :



Nous nous sommes demandé s'il ne serait pas possible de démontrer expérimentalement la formation de ces cétoles intermédiaires en les isolant et, d'autre part, d'obtenir, à côté d'eux, des cétoles correspondant aux éthers méthylène-bis-acétyl-acétiques, dans lesquels subsiste en effet le complexe β -cétonique initial.

Nous avons atteint partiellement les buts que nous nous étions fixés et c'est les résultats de nos recherches qui constituent l'objet de cet exposé.

Le présent travail comprend deux chapitres principaux :

A) Dérivés méthyloliques de l'éther acétyl-acétique et de ses dérivés α -monoalcoylés, en fait de l'éther α -méthyl-acétyl-acétique.

B) Dérivés méthyloliques de l'éther méthylène-bis-acétyl-acétique.

Le chapitre A comprend deux sous-chapitres :

I. — Condensations de l'aldéhyde formique avec l'éther acétylacétique.

II. — Condensation de l'aldéhyde formique avec l'éther méthyl-acétylacétique.

Le chapitre I traite :

1° De l'éther α , α -diméthylol-acétylacétique.

2° De l'éther monométhylol-acétylacétique.

L'étude de l'éther α , α -diméthylol-acétylacétique précède le chapitre relatif à l'éther monométhylol-acétyl-acétique que nous ne sommes pas parvenu à isoler en effet. Nous sommes cependant conduit à admettre sa formation comme terme intermédiaire dans un certain nombre des réactions que nous avons étudiées. Nous lui avons donc réservé un chapitre dans lequel nous avons rassemblé tous les essais effectués en vue de l'isoler.

Le chapitre II traite de l'éther α -méthyl- α -méthylolacétylacétique.

Le chapitre B comprend deux sous-chapitres :

I. — Formes isomériques de l'éther monométhylol-méthylène-bis-acétylacétique.

II. — Formes isomériques de l'éther diméthylol-méthylène-bis-acétylacétique.

Le présent travail a été exécuté pendant les années 1933, 1934 et 1935, au laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Strasbourg, sous la direction de M. le professeur

Henry Gault. En novembre 1933, M. H. Gault a quitté Strasbourg pour la Sorbonne. Depuis ce départ, M. H. Gault a été en relations constantes avec nous, soit par ses nombreuses visites, soit par sa correspondance régulière et précise. Depuis 1935, je suis venu moi-même à Paris, où j'ai fait de nombreuses recherches sous la direction de M. H. Gault, sans plus m'occuper d'ailleurs de ce travail, qui a été complètement terminé à Strasbourg. Qu'en ces lignes, mon cher Maître veuille bien trouver l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail et les conseils précieux qu'il n'a cessé de nous témoigner.

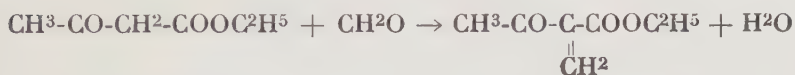
Nous remercions d'autre part MM. Hackspill et Dupont pour l'honneur qu'ils nous ont fait de bien vouloir examiner notre travail et faire partie du Jury.

Je tiens d'autre part à rappeler ici que mes premiers travaux de recherches, dans un domaine d'ailleurs tout à fait différent, ont été faits sous la direction de M. Faillebin. Je joins au souvenir ému que je garde de lui l'expression de ma reconnaissance. Je tiens à remercier, d'autre part, M. Hugel, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Combustibles Liquides, pour les conseils qu'il nous a donnés au cours de nos premiers travaux.

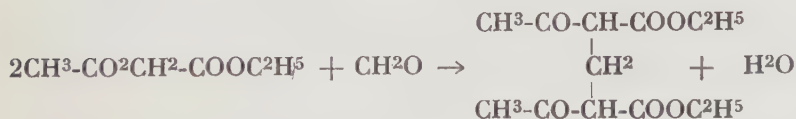
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Un grand nombre d'auteurs ont étudié l'action des aldéhydes acycliques, en particulier de l'aldéhyde formique, sur l'éther acétylacétique. Divers agents de condensation ont été préconisés parmi lesquels on peut citer principalement : la diéthylamine, la pipéridine, l'éthylate de sodium, l'acétate de sodium.

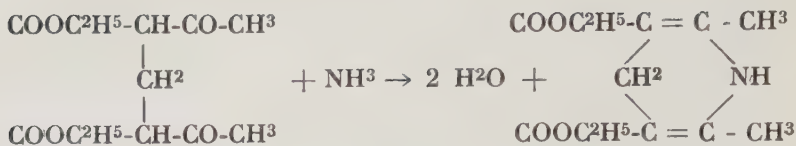
C'est ainsi que Wülfing (2) fait agir une molécule d'éther acétylacétique, dilué ou non avec de l'alcool, sur une molécule de formaldéhyde à 30 % (formol) en présence d'acétate de sodium comme agent de condensation. Il obtient l'éther méthylène-monoacétylacétique suivant la réaction :



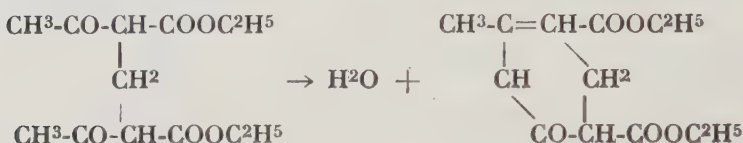
Knoevenagel et Klages (1) font réagir, sur l'éther acétylacétique, de l'aldéhyde formique à 40 %, en présence de diéthylamine ou de pipéridine comme agent de condensation. La réaction est fortement exothermique et il est nécessaire de refroidir. Ils obtiennent ainsi le méthylène-bis-acétylacétate d'éthyle.



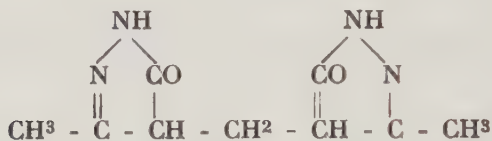
Cet éther qui distille, en se décomposant, entre 190° et 210° sous 20 mm., est bien le méthylène-bis-acétylacétate d'éthyle : il se combine, en effet, à l'ammoniac avec formation d'un dérivé dihydropyridique d'après la réaction :



Selon Knoevenagel et Klages, le méthylène-bis-acétylacétate d'éthyle peut perdre facilement une molécule d'eau, sous l'action de la vapeur d'eau par exemple, pour donner un composé cyclique non saturé, l'éther diéthylique de l'acide méthyl-1 cyclohexénone-3 dicarboxylique-4, 6 (numérotage de Knoevenagel).

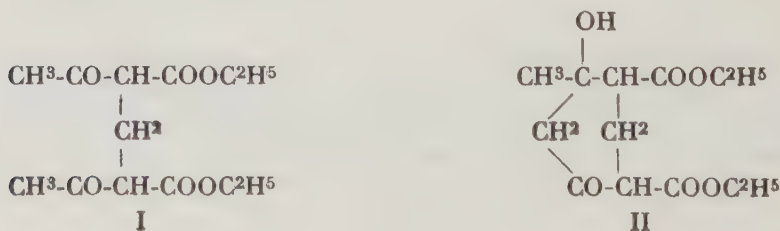


Rabe et Elze (3) ont préparé eux aussi le méthylène-bis-acétylacétate d'éthyle qu'ils ont identifié par sa dipyrazolone :



Ils admettent que l'éther méthylène-bis acétylacétique, en présence de l'agent de condensation, se cyclise progressivement en un isomère, qui cristallise peu à peu en un produit solide (F. 79°).

Une étude plus détaillée a été faite par Rabe et Rahm (4) suivant laquelle le méthylène-bis-acétylacétate d'éthyle s'isomérisé, sous l'action de l'agent de condensation, en composé cyclique, suivant la réaction :



L'éther I, huile incristallisable, donne une dipyrazolone ; l'éther II, cristallisé (F. 79°), donne uniquement une monopyrazolone.

L'action de l'ammoniac est elle-même très différente : avec l'éther (I), il se forme un dérivé dihydropyridique, avec l'éther (II), une imine.

Knoevenagel ⁽⁵⁾ prétend que cette formation du cyclohexanol, si elle est fort possible, n'est pas du tout nécessaire pour expliquer la formation, d'une part, d'une dipyrazolone et d'une monopyrazolone, d'autre part d'un dérivé dihydropyridique et d'une imine. Il est possible que l'éther méthylène-bis-acétylacétique existe sous deux formes tautomériques : cétone et énol. Il donne comme exemple le benzylidène-bis-acétylacétate d'éthyle qui ne fournit ni dipyrazolone, ni dérivé dihydropyridique, ce dernier pouvant cependant être obtenu en faisant réagir l'ammoniac sur l'éther benzylidène-monoacétylacétique et l'éther acétylacétique.

Plus récemment, Decombes ⁽⁶⁾ a préparé le méthylène-bis-acétylacétate d'éthyle sans apporter sur la condensation du formol avec l'éther acétylacétique de nouvelles précisions.

Comme on le voit, tous ces auteurs ont obtenu des produits de condensation résultant de l'élimination d'une molécule d'eau, soit entre une molécule de formaldéhyde et une molécule d'éther acétylacétique, soit entre une molécule de formaldéhyde et deux molécules d'éther acétylacétique.

Harries ⁽⁷⁾ a, toutefois, envisagé comme possible la formation de produits de fixation de la formaldéhyde sur l'éther acétylacétique sans *élimination d'eau*. Il fait réagir une molécule de formaldéhyde anhydre, en solution étherée, sur une molécule d'éther acétylacétique à une température de — 50°. Il obtient un produit huileux qu'il suppose être de l'éther monométhylolacétylacétique. Mais il ne donne aucun détail sur le mode opératoire employé, il ne fournit aucun résultat analytique, et ne décrit aucun dérivé caractéristique de l'éther monométhylolacétylacétique. Son affirmation reste donc purement hypothétique, et, d'ailleurs, comme nous le montrerons par la suite (voir éther monométhylol-acétylacétique), nous ne croyons pas qu'il soit possible d'isoler cet éther s'il s'est réellement formé. En effet, en laissant revenir, puis en abandonnant le mélange de condensation à la

température ordinaire, on constate une élévation spontanée de température de 18° jusqu'à 30° environ : l'éther monométhylol-acétyl-acétique donne donc lieu à une réaction exothermique qui le transforme vraisemblablement en un dérivé de la série méthylène-bis acétylacétique.

Il ressort de cette étude bibliographique qu'il n'a jamais été obtenu jusqu'à présent de produit de condensation par addition pure et simple, sans élimination d'eau, de l'aldéhyde formique à l'éther acétylacétique.

C'est précisément l'étude de ces condensations qui a fait l'objet de nos recherches.

PARTIE EXPERIMENTALE

A. — DERIVES METHYLOLIQUES DE L'ETHER ACETYLACETIQUE ET DE L'ETHER α -METHYLACETYLACETIQUE

I. — Condensation de l'aldéhyde formique avec l'éther acétylacétique.

II. — Condensation de l'aldéhyde formique avec l'éther α -méthylacétylacétique.

Au cours de nos recherches, nous avons préparé les composés suivants :

Série acétylacétique. — Ether $\alpha\alpha$ -diméthylol-acétylacétique.

Série méthyl-acétylacétique. — Ether α -méthylol - α -méthyl-acétylacétique.

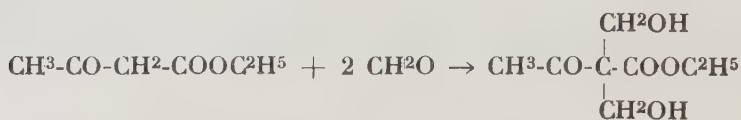
I. — Condensations du formaldéhyde avec l'éther acétylacétique

Dans la série acétylacétique c'est l'éther diméthylol-acétylacétique seul que nous avons pu isoler. Cet éther constitue, d'autre part, la matière première pour la préparation de certains cétoles de la série méthylène-bis-acétylacétique. L'étude de cet éther doit donc précéder celles des autres composés que nous avons obtenus.

1. — ETHER $\alpha\alpha$ -DIMÉTHYLOL-ACÉTYLACÉTIQUE $C^8H^{14}O^5$

Cet éther se forme par fixation directe de deux molécules de formaldéhyde sur une molécule d'éther acétylacétique, en

présence de carbonate de potassium comme agent de condensation, suivant la réaction :



a) *Essais préliminaires.*

α) Condensation de deux molécules de formaldéhyde avec une molécule d'éther acétylacétique sans refroidissement extérieur.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether acétylacétique (1 mol.)	50 gr.
Formol 30 % (2 mol. CH ₂ O + 25 %)	100 cc.
Carbonate de potassium	1 gr.
Eau . . .	5 cc.

On mélange, à température ordinaire, la solution de carbonate de potassium avec le formol, puis on ajoute à ce mélange l'éther acétylacétique en une fois. La température monte très vite jusqu'à 90° environ et on observe en même temps, la formation de deux couches. On laisse revenir ensuite à la température ordinaire et on agite le mélange pendant une heure. A ce moment, le perchlorure de fer ne colore plus une solution alcoolique du mélange.

On extrait la couche huileuse à l'éther, sèche sur sulfate de magnésium anhydre et évapore l'éther. On obtient finalement 56 gr. d'un liquide visqueux, dont la solution alcoolique n'est pas colorée par le perchlorure de fer, ce qui permet de conclure que tout l'éther acétylacétique est entré en réaction. Le poids moléculaire de ce produit brut, déterminé par cryoscopie dans l'acide acétique glacial, est 300, ce qui amène à conclure qu'il s'est formé un dérivé de la série méthylène-bis-acétylacétique.

Distillation sous 20 mm.

Distillé : 56 gr.

Première goutte 101°.

Fraction I, 100° à 120°	6 gr.
Fraction II, 120° à 192°	16 gr.
Fraction III, 192° à 205°	16 gr.
Résidu . . .	6 gr.
Perte . . .	12 gr.

Total 56 gr.

Pendant toute la distillation, on note une forte décomposition due à un départ de formaldéhyde, — qui explique, d'ailleurs, la perte très notable à la distillation, — et la pression monte à 30 mm. Le perchlorure de fer colore une solution alcoolique des fractions II et III en rouge-violet.

Au cours de cette distillation, il n'a pas été possible d'effectuer un bon fractionnement, et nous avons, par suite, redistillé le mélange des fractions II et III.

Redistillation des fractions II et III sous 17 mm.

Distillé : 32 gr.

Première goutte : 70°

Fraction I, 70° à 120° 1 gr. 5

Fraction II, 120° à 180° 10 gr.

Fraction III, 180° à 205° 11 gr. 5

Résidu 8 gr.

Perte 1 gr.

Total..... 32 gr.

La fraction III, d'après ses limites d'ébullition, correspond à l'éther méthylène-bis-acétylacétique, c'est en effet le point indiqué par Rabe (3) qui, au cours de la distillation, n'a pas obtenu de palier bien défini.

Poids moléculaire de la fraction III

Cryoscopie dans l'acide acétique glacial :

Trouvé Calculé pour $C^{13}H^{20}O^6$

s : 0,5614

Acide acétique : 24,863 M : 259 272

Δ : 0,34

En nous basant sur le point d'ébullition et le poids moléculaire déterminé par cryoscopie, nous sommes amené à conclure que cette fraction peut réellement renfermer l'éther méthylène-bis-acétylacétique. D'ailleurs, avec l'ammoniac, on obtient un précipité jaune fondant à 170°, qui correspond au dérivé dihydropyridique que Rabe a obtenu en partant de l'éther méthylène-bis-acétylacétique (voir formule p. 148).

Cet éther se forme, vraisemblablement, lors de la distillation, aux dépens d'un cétole de la série méthylène-bis-acétylacétique sur lequel nous reviendrons dans un chapitre ultérieur (voir chap. B).

β) Condensation de deux molécules de formaldéhyde avec une molécule d'éther acétylacétique à basse température.

1. — Condensation.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether acétylacétique (1 mol.).	32 gr. 5.
Formol 30 % (2 mol. CH_2O + 5 %)	55 cc.
Carbonate de potassium	1 gr.
Eau	5 cc.

On mélange, à température ordinaire, la solution de carbonate de potassium avec le formol. Puis on refroidit dans un mélange réfrigérant glace et sel à une température voisine de -10° . On ajoute par petites fractions l'éther acétylacétique, en réglant les additions successives de façon que la température ne dépasse pas $+8$ à $+10^\circ$.

On observe, contrairement à l'essai précédent (α) que le mélange reste homogène, c'est-à-dire que tout l'éther acétylacétique est solubilisé dans le milieu de réaction.

2. — Traitement du produit brut de condensation.

L'extraction à l'éther ne conduit pas à des résultats concluants, la majeure partie du produit de réaction reste en effet en solution dans la couche aqueuse de formaldéhyde, ce qu'on peut facilement vérifier par l'augmentation minime du volume de la couche éthérée. Après très peu de temps, les deux couches jaunissent rapidement, pour prendre finalement un aspect fluorescent, indice d'une résinification consécutive. Toutefois, il est intéressant de constater que la solution alcoolique du produit de réaction n'est pas colorée par le perchlorure de fer.

γ) Condensation de deux molécules de formaldéhyde, avec une molécule d'éther acétylacétique à basse température avec extraction éthérée consécutive à basse température.

On opère sur les mêmes quantités de matière première qu'en (β).

1. — Condensation.

La condensation est effectuée dans les mêmes conditions que dans l'essai précédent (β).

2. — Traitement du produit brut de condensation.

On sature la solution homogène, maintenue à -10° , avec du sulfate d'ammonium cristallisé : il se sépare aussitôt une couche huileuse que l'on extrait à l'éther. On n'observe, jusqu'à ce moment, aucune résinification. On sèche ensuite la

solution étherée, à basse température (-10°) sur sulfate de magnésium anhydre et ajoute ensuite un volume équivalent d'éther de pétrole, tout en laissant revenir à température ordinaire. Il se sépare une huile qui donne lieu à une résinification semblable à celle de l'essai précédent (β). On élimine ensuite l'éther et l'éther de pétrole retenus dans l'huile en la soumettant au vide sulfurique. On met ensuite rapidement cette huile en ampoules aux fins d'analyse, mais les résultats analytiques montrent qu'elle retient, en réalité, une quantité appréciable d'eau et de formaldéhyde. La quantité d'eau retenue entraîne forcément la présence de petites quantités de matières salines dont on peut déceler la présence en calcinant le produit au rouge.

Résultats analytiques :

Dosage de C et H

s : 0,1995 ; 0,1998		Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{20}O^7$
CO ₂ : 0,3252 ; 0,3262	C % 44,4 : 44,5	C % :	50,5
H ₂ O : 0,1366 ; 0,1394	H % 7,6 : 7,75	H % :	7,36

Il ne peut donc pas s'agir de l'éther diméthylolacétylacétique pur. Toutefois le perchlorure de fer ne colore pas la solution alcoolique de ce produit, ce qui prouve que les deux hydrogènes médians sont vraisemblablement substitués.

En nous basant sur ces différentes données expérimentales, nous avons mis au point une méthode définitive de préparation de l'éther diméthylolacétylacétique.

b) *Procédé.*

α) Principe de la méthode :

On condense une molécule d'éther acétylacétique avec deux molécules de formaldéhyde en solution aqueuse à 30 % (formol commercial), en présence d'une petite quantité de carbonate de potassium, à basse température.

β) Matières premières :

Les matières premières employées sont l'éther acétylacétique (Rhône-Poulenc), fraîchement distillé sous pression réduite, et le formaldéhyde en solution aqueuse Codex 30 % en volume. L'agent de condensation est le carbonate de potassium pur.

γ) Description d'une opération :

On peut effectuer commodément cette condensation, soit dans un flacon, muni d'un thermomètre et placé dans un mélange réfrigérant, glace et sel, soit dans un ballon, à fond rond et col large, muni d'un agitateur mécanique et d'une ampoule à brome qui permet d'ajouter l'éther acétylacétique goutte à goutte, et maintenu dans un mélange réfrigérant.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether acétylacétique (1 mol.).	65 gr.	} A
Formol 30 % (2 mol. $\text{CH}_2\text{O} + 10\%$)	120 cc.	
Carbonate de potassium	1 gr.	
Eau.	5 gr.	

On refroidit le mélange A à -12° environ, dans un mélange réfrigérant, glace et sel. L'excès de 20 % de formaldéhyde est favorable à la marche de la réaction. On laisse couler l'éther acétylacétique dans le mélange froid. Le débit doit être réglé d'une façon telle que l'écoulement total dure environ une demi-heure, la température ne dépassant ainsi jamais 0° . Le mélange obtenu reste homogène. On suit la réaction au perchlorure de fer, qui ne colore plus la solution alcoolique du mélange au bout d'une demi-heure après que tout l'éther acétylacétique a été ajouté. On sature ensuite le liquide homogène avec du sulfate d'ammonium, et on décante en se maintenant à -10° . On lave à 2 ou 3 reprises le sulfate d'ammonium avec de l'éther, qui est ensuite ajouté à l'éther ayant servi à l'extraction. Pendant toutes ces opérations, la température doit être maintenue à -10° . On lave la solution étherée à 2 reprises avec une solution saturée de sulfate d'ammonium et on la laisse séjourner ensuite sur du sulfate de magnésium anhydre pendant 6 heures à -10° . On procède à ce moment à une dessiccation supplémentaire avec de l'anhydride phosphorique, en maintenant au cours de cette dessiccation, la température aux environs de -15° . Cette opération s'effectue le plus commodément dans une fiole reliée par un tuyau de caoutchouc à large diamètre à un ballon de 250 cc. environ, dans lequel on place l'anhydride phosphorique. La fiole conique de 500 cc. environ est placée dans un bon mélange réfrigérant glace-sel, et est munie d'une tubulure latérale à laquelle on adjoint un tube à chlorure de calcium. Quand la solution étherée est froide (-15°), on ajoute par le tuyau de caoutchouc de petites fractions (environ 1 gr.) d'anhydride

phosphorique. Il faut employer en moyenne 50 gr. d'anhydride phosphorique. La solution étherée, trouble après les premières additions d'anhydride phosphorique, devient claire et limpide et, en même temps, l'anhydride se colle aux parois de la fiole, ce qui facilite une décantation ultérieure rapide. Ces observations sont indicatrices de la fin de la dessiccation.

Séparation. — On décante la solution étherée en opérant aussi vite que possible et on filtre sur coton quoique tout l'anhydride reste collé aux parois de la fiole. A ce moment, le produit ne court plus aucun risque de résinification à la température ordinaire ; aussi les opérations ultérieures peuvent-elles se faire à la température du laboratoire. On ajoute ensuite à la solution étherée un volume égal d'éther de pétrole. L'éther diméthylol-acétylacétique se sépare immédiatement sous forme d'un liquide huileux. L'huile obtenue retient encore une faible quantité d'éther et d'éther de pétrole, ainsi que des traces de formaldéhyde. On élimine ces différents produits en faisant barboter pendant une heure environ, à température ordinaire, de l'air sec dans ce mélange liquide. On isole ainsi une huile visqueuse, qui soumise jusqu'à constance de poids au vide sulfurique est de l'éther diméthylol-acétylacétique pur et anhydre.

δ) Résultats analytiques :

a) Dosage de C et H.

I	II	Trouvé		Calculé pour:	
		I	II	$C^8H^{14}O^5$	
s : 0,3916	0,248	C % = 50,53		50,05	C % : 50,5
CO ² : 0,7256	0,4524	H % = 7,24		7,53	H % : 7,36
H ² O : 0,2550	0,1682				

b) Poids moléculaire.

Cryoscopie dans l'acide acétique glacial :

I	II	M trouvé		M calculé pour:
		I	II	
s : 0,5038	0,5506			$C^8H^{14}O^5$
ac. acét. : 24,951	25,644			
Δ : 0,43	0,43	183,1	199	190

c) Rendements :

En opérant sur 65 grammes d'éther acétylacétique on obtient 71 gr. d'éther diméthylol-acétylacétique pur et anhydre, ce qui correspond à un rendement de 73 %.

Mais, en évaporant encore l'éther et une partie de l'éther de pétrole à 45°, on recueille 11 gr. de produit huileux qui est de l'éther diméthylol-acétylacétique moins pur que le précédent, mais susceptible cependant d'être utilisé comme matière première. Le rendement par rapport à la théorie s'élève ainsi à 85 %.

Remarque importante. — Il faut avoir soin, au cours du séchage à l'anhydride phosphorique, de maintenir la température aussi basse que possible (— 15°) et de ne pas laisser séjourner trop longtemps la solution étherée sur P₂O₅, sous peine d'introduire des traces d'acide phosphorique dans le produit final.

c) Etude des variations de température observées au cours d'une condensation.

Le mode opératoire que nous avons adopté (voir ci-dessus) consiste à ajouter l'éther acétylacétique dans le formaldéhyde aqueuse par fractions, de façon à éviter tout échauffement notable. Il nous a semblé intéressant de suivre les échauffements successifs, consécutifs à chaque addition nouvelle d'éther acétylacétique.

On verse, à cet effet, 65 gr. d'éther acétylacétique par fractions de 5 cc. au moyen d'une burette, dans le mélange de formol (120 cc.) et de carbonate de potassium (1 gr. dans 5 cc. d'eau) refroidi à — 12°. On note après chaque addition d'éther acétylacétique la température maxima atteinte et on laisse ensuite la température revenir à — 12°.

Ces observations sont rassemblées dans le tableau I. colonne I.

Ether acétylacétique ajouté en cc.		Températures maxima atteintes	
5	5	— 7°	— 3°
10	10	— 5	— 4
15	15	— 5	— 4
20	20	— 5	— 4
30	30	— 0	+ 2
40	40	— 0,5	+ 1
50	50	— 1,5	0
60	60	— 2,5	— 1
62,5	62,5	— 11,5	— 11

TABLEAU 1

d) *Influence de la quantité d'agent de condensation employé.*

En effectuant les mêmes opérations, mais avec une quantité double de carbonate de potassium, on observe les variations de température, reportées sur le tableau 1, colonne II. On peut en conclure que la vitesse de réaction est fonction de la quantité d'agent de condensation employé, toute autre condition expérimentale étant identique.

e) *Propriétés physiques de l'éther diméthylol-acétylacétique.*

L'éther diméthylol-acétylacétique anhydre est un liquide visqueux, incolore, laissant parfois dégager une légère odeur de formaldéhyde. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acétone et insoluble dans l'éther de pétrole.

Miscibilité à l'eau. — Une goutte d'éther diméthylol-acétylacétique versée dans l'eau produit immédiatement un trouble persistant dû à son insolubilité; par contre en versant de l'eau dans l'éther diméthylol-acétylacétique, on constate une solubilité notable de l'eau dans cet éther. A 22°, 10 cc. d'éther diméthylol-acétylacétique dissolvent 8 cc. 2 d'eau distillée, ce qui correspond à une solubilité de l'eau dans l'éther diméthylol-acétylacétique à 22° de 82 % en volume.

Indice de réfraction : $n_D^{18} = 1,4560$. — Densité : $d_0^4 = 1,1862$.

Essai de distillation dans le vide :

1) Sous 20 mm. de pression :

Distillé : 20 gr.

Première goutte : 100°.

On recueille les fractions suivantes :

Fraction I, 100° à 138°	4 gr.
Fraction II, 138° à 142°	10 gr.
Fraction III, 142° à 155°	3 gr.
Résidu	2 gr.
Perte	2 gr.

Total..... 20 gr.

En soumettant l'éther diméthylol-acétylacétique à un essai de distillation sous 20 mm. de mercure, on constate que la

pression augmente rapidement au début, puis s'abaisse à nouveau à 20 mm. A ce moment, il passe à 140° un produit moins visqueux à température ordinaire que l'éther initial, et dont la solution alcoolique est colorée en rouge violacé par le perchlorure de fer : cette coloration implique une décomposition tout au moins partielle de l'éther diméthylol-acétylacétique et nous considérons, par suite, qu'il est impossible de distiller l'éther diméthylol-acétylacétique sous un vide de 20 mm. sans décomposition.

Cependant, contrairement à ce que l'on pourrait supposer et du fait que l'essai de distillation n'a pas fourni de fraction à point d'ébullition fixe, la décomposition de l'éther diméthylol-acétylacétique, qui s'effectue cependant avec départ de formaldéhyde, ne régénère pas l'éther acétylacétique, pas plus qu'il n'engendre l'éther monométhylol-acétylacétique (voir plus loin).

2) Sous 1 mm. de pression :

Pour effectuer cette distillation, il est nécessaire d'intercaler entre la trompe à mercure et l'appareil de distillation un condenseur à neige carbonique destiné à arrêter la formaldéhyde. Les résultats de cette distillation ont été négatifs, aucun palier n'ayant pu être observé.

Distillé : 20 gr.

Première goutte : 60°.

Fraction I, 60° à 100° 4 gr.

Fraction II, 100° à 120° 4 gr.

Fraction III, 120° à 160° 3 gr.

Résidu 4 gr.

Perte 5 gr.

Total..... 20 gr.

L'éther diméthylol-acétylacétique est donc un produit indistillable sans décomposition même à très basse pression.

f) *Etude chimique.*

1. — Stabilité de l'éther diméthylol-acétylacétique à l'état libre :

α) A température et à pression ordinaires.

L'éther diméthylol-acétylacétique est parfaitement stable dans les conditions de température et de pression ordinaires.

β) A température ordinaire dans le vide (14 mm.).

L'éther diméthylol-acétylacétique est stable dans le vide à température ordinaire. En effet, en soumettant un poids connu de cet éther au vide pendant un temps déterminé et en suivant la variation de poids en fonction du temps, on peut faire les observations suivantes :

Temps :	0	1 h.	2 h.	3 h.
Poids :	6,5	6,3	6,3	6,3

γ) A différentes températures et à pression ordinaire.

a) Essai qualitatif :

Avant de faire des essais quantitatifs portant sur la quantité de formaldéhyde dégagée, nous avons fait un essai qualitatif à des températures croissantes en observant les phénomènes qui se produisent au sein de l'éther diméthylol-acétylacétique. Ces observations sont résumées dans le tableau suivant :

Température	Observations
50°	Très léger dégagement gazeux.
65°	
75°	Le dégagement s'accroît.
80°	Le dégagement gazeux est abondant.
100°	
115°	Le dégagement augmente avec condensation d'eau sur les parois.
120°	

b) Essais quantitatifs :

Ces essais ont été effectués à des températures croissant de 80° à 170°. L'éther diméthylol-acétylacétique employé, préalablement soumis au vide sulfurique jusqu'à constance de poids, est introduit dans un ballon à tubulure latérale, puis on le porte successivement aux températures choisies. On recueille les gaz qui se dégagent dans une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine. Au bout de temps déterminés indiqués sur les tableaux ci-après, on change les récepteurs à hydroxylamine et on calcule la formaldéhyde qui s'est dégagée en titrant à l'hélianthine l'acide chlorhydrique libéré par formation de l'oxime.

Les essais ont été effectués à 80°, à 100°, entre 145° et 150° et entre 165° et 170°. Dans les tableaux suivants, la première colonne (t) indique les temps en heures, la deuxième

la quantité de soude N/10 employée au titrage et la troisième le pourcentage de formaldéhyde dégagé.

Essai 1 : $t^{\circ} = 80^{\circ}$.

Poids d'éther diméthylol-acétylacétique mis en œuvre :
7 grammes :

t	cc NaOH $\frac{N}{10}$	% total
0	0	0
2	0,8	0,07
3	0,2	0,08

Essai 2 : $t^{\circ} = 100^{\circ}$.

Poids d'éther diméthylol-acétylacétique mis en œuvre :
6 grammes :

t	cc NaOH $\frac{N}{10}$	% total
0	0	0
2	0,8	0,07
3	0,1	0,08

Essai 3 : $t^{\circ} = 145^{\circ}$ à 150° .

t	cc NaOH $\frac{N}{10}$	% total
1	41,0	3,51
5	5,4	4,97
9	4,9	5,39
24	18,7	6,99

A cette dernière température, la décomposition devient notable et le produit est fortement résinifié à la fin de l'opération. Mais il est intéressant de constater que sa solution alcoolique n'est pas colorée par le perchlorure de fer.

Essai 4 : $t^{\circ} = 165^{\circ}$ à 170° .

Poids d'éther diméthylol-acétylacétique mis en œuvre :
7 grammes :

t	cc NaOH $\frac{N}{10}$	% total
0	0	0
1	57,3	5,54
2,30	21,8	7,65
3,30	8,5	8,47
17,30	21,3	10,53
20	1,7	10,69
24	1,15	10,80
26	0,62	10,86

L'éther diméthylol-acétylacétique n'est donc pas stable à la chaleur et perd de l'aldéhyde formique, mais, même à des températures inférieures à celles où l'on commence à observer le dégagement gazeux de formaldéhyde, il subit une transformation profonde donnant lieu à la formation de produits de condensation qui retiennent une partie de l'aldéhyde formique libéré. A cet effet, nous avons entrepris une étude de la stabilité à des températures inférieures à 80°.

Essai 5 (à la température de 70° et à pression ordinaire). — En soumettant de l'éther diméthylolacétylacétique pendant 1 heure environ à une température de 70°, on ne constate aucun dégagement gazeux. Mais le produit s'est transformé, ce que nous avons pu constater en prenant un poids moléculaire du produit résiduaire, le produit initial ayant un poids moléculaire de 190. La cryoscopie dans l'acide acétique glacial donne en effet un poids moléculaire voisin de 300. L'éther diméthylol-acétylacétique s'est donc transformé en un produit de poids moléculaire élevé qui n'est autre, comme nous le verrons dans un chapitre ultérieur, que le cétol de l'éther méthylène-bis-acétylacétique.

A des températures inférieures à 70°, cette transformation se produit également, mais à des vitesses bien plus faibles. A 40°, on peut dire que l'éther diméthylolacétylacétique peut être considéré comme stable.

Essai 6. — A une température comprise entre 45° et 50° dans un vide de 20 mm.

En chauffant l'éther diméthylolacétylacétique à ces températures et sans le vide, on enregistre des pertes de poids régulières que l'on suit en fonction du temps. Pour éliminer

régulièrement la formaldéhyde on fait passer de l'air dans le produit à l'aide d'un capillaire.

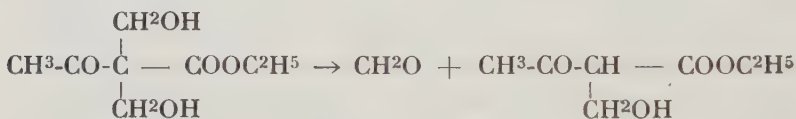
Poids d'éther diméthylolacétylacétique employé : 5 grammes.

Les pertes de poids en fonction du temps sont inscrites dans le tableau 2 ci-après, dans lequel les temps sont exprimés en heures et les pertes de poids (Δp) en grammes.

Temps	Δp
0	0
6	0,24
8	0,44
12	0,64
13,50	0,68
15	0,70

TABLEAU 2

En prolongeant le chauffage jusqu'à constance de poids, on constate qu'il s'est dégagé à peu près une molécule gramme de formaldéhyde pour une molécule d'éther diméthylol-acétylacétique. S'il s'agissait de la réaction de décomposition simple :



le produit résiduaire devrait être l'éther monométhylolacétylacétique, mais en réalité, il se forme, par suite d'une réaction de condensation plus profonde de ce dernier éther, un produit à haut poids moléculaire dérivé de l'éther méthylène-bis-acétylacétique. L'étude de ce composé fera l'objet d'un chapitre spécial (page 59).

Cryoscopie dans l'acide acétique glacial du produit résiduaire :

s :	Trouvé	Calculé pour
Ac. acétique : 24,964	M = 292,8	C ⁷ H ¹² O ⁴ : 160
Δ : 0,27		C ¹⁴ O ²² O ⁷ : 302

Ce poids moléculaire se rapproche de celui de l'éther C¹⁴H²²O⁷ que nous étudierons par la suite (p. 59).

2. — Stabilité de l'éther diméthylolacétylacétique en solution.

a) en solution alcoolique.

L'éther diméthylolacétique est stable à température ordinaire en solution alcoolique.

b) en solution aqueuse.

α) cette stabilité est traitée dans le sous-chapitre : hydrolyse (voir page 40).

β) en solution aqueuse et en présence de carbonate de potassium.

On chauffe l'éther diméthylol-acétylacétique entre 70 et 75° en présence du mélange de condensation. Bientôt le mélange, d'abord homogène, se trouble et il se forme deux couches. On arrête à ce moment le chauffage et laisse revenir à la température ordinaire: la couche huileuse va en augmentant. On obtient finalement un produit visqueux incolore dont la solution alcoolique n'est pas colorée par le perchlorure de fer. L'indice de réfraction de ce produit est identique à celui des produits de condensation obtenus par condensation d'une mol. d'éther acétylacétique avec une mol. de formaldéhyde.

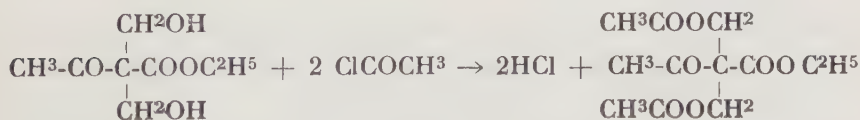
2. Caractérisations des fonctions : alcool, cétone et éther.

a) *Fonction alcool.*

α) *Action du chlorure d'acétyle:*

Diacétate de l'éther αα-diméthylol-acétylacétique

L'acétylation par le chlorure d'acétyle des deux groupes oxhydriles primaires de l'éther diméthylolacétylacétique conduit au diacétate correspondant suivant la réaction :



Mode opératoire. — On opère sur les quantités suivantes :

Ether diméthylolacétylacétique 30 gr.

Chlorure d'acétyle 30 gf.

On ajoute, par fractions de 5 cc. environ, l'éther diméthylol-acétylacétique au chlorure d'acétyle préalablement refroidi à 5° environ. Tout l'éther diméthylolacétylacétique se dissout et on observe un fort dégagement d'acide chlorhydrique. On

laisse ensuite l'acétylation se poursuivre en abandonnant ce mélange pendant 2 à 3 jours environ à la température ordinaire. Au bout de ce temps, le mélange s'est fortement coloré en brun foncé, coloration probablement consécutive à une résinification partielle. La solution homogène est versée sur un mélange de glace broyée et de bicarbonate de sodium. Lorsque la neutralisation est terminée, on extrait à l'éther et lave avec une solution saturée de bicarbonate de potassium, puis, à deux reprises, à l'eau. On sèche la solution étherée sur du sulfate de magnésium anhydre et évapore l'éther au bain-marie, on obtient finalement 34 gr. de produit brut coloré en rouge-brun foncé, que l'on soumet à la distillation fractionnée.

Distillation sous 14 mm.

Poids du produit : 34 grammes.

Première goutte 90°.

On recueille les fractions suivantes :

Fraction I : 90° à 170°	3 gr.
Fraction II : 170° à 174°	21 gr.
Fraction III : 174° à 190°	3,5 gr.
Résidu :	5,0 gr.
Pertes :	1,5 gr.

34,0 gr.

On note au début une légère décomposition; à 172° (fraction II) on observe un palier de distillation très net. Cette fraction est constituée par le diacétate de l'éther diméthylol-acétylacétique.

Rendements.

A partir de 30 gr. d'éther diméthylol-acétylacétique on obtient 21 gr. de diacétate pur, ce qui correspond à un rendement par rapport à la théorie de 48,3 %.

Résultats analytiques.

a) Dosage de C et H.

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ¹⁸ O ⁷
s : 0,328	C % : 52,9	52,55
CO ² : 0,6362	H % : 6,8	6,57
H ² O : 0,1993		

b) Poids moléculaire.

Cryoscopie dans l'acide acétique glacial.

	s : 0,6280	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^8O^7$
Ac. acétique :	24,93	M : 271	274
Δ :	0,36		

Obtention du diacétate de l'éther diméthylolacétylacétique à partir de l'éther diméthylolacétique brut.

On traite l'éther diméthylolacétylacétique brut, c'est-à-dire simplement séché sur sulfate de magnésium anhydre et par suite plus ou moins résinifié, par un excès de chlorure d'acétyle. On observe un dégagement abondant d'acide chlorhydrique. Pour éviter que la réaction devienne trop rapide on refroidit avec de l'eau à 10°.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether diméthylolacétylacétique brut 80 gr.

Chlorure d'acétyle 78 gr.

et de la même manière que pour la préparation du diacétate à partir de l'éther anhydre. On obtient finalement 60 gr. de produit brut.

a) Distillation sous 17 mm.

Poids du produit : 60 grammes.

Première goutte : 100°.

On recueille les fractions suivantes :

Fraction I : 100° à 160° 2 gr.

Fraction II : 160° à 175° 10 gr.

Fraction III : 175° à 180° 20 gr.

Fraction IV : 180° à 208° 20 gr.

Résidu : 6 gr.

Pertes : 2 gr.

60 gr.

On redistille sous 17 mm les fractions III et IV.

Poids du produit : 40 grammes.

Première goutte : 120°.

On recueille les fractions suivantes :

Fraction I : 120 à 160° 4 gr.

Fraction II : 160° à 173° 3 gr.

Fraction III : 173° à 180° 15 gr.

Fraction IV : 180° à 184° 8 gr.

Résidu : 8 gr.

Pertes : 2 gr.

40 gr.

La distillation présente un palier très net à 178° sous 17 mm. La fraction correspondante est constituée par le diacétate de l'éther diméthylolacétylacétique.

b) Rendements.

En portant de 60 gr. d'éther diméthylolacétylacétique brut on obtient 15 gr. de produit redistillé, ce qui représente un rendement de 17,3 %.

c) Résultats analytiques.

1) Dosage de C et H.

	C %	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{10}O^7$
s :	0,3423	53	52,55
CO ² :	0,6653		
H ² O :	0,2088	H % 6,82	6,57

2) Poids moléculaire.

Cryoscopie dans l'acide acétique glacial.

	Trouvé	Calculé	pour $C^{10}H^{10}O^7$
Acide acétique :	25,099 M : 269,5		274
s :	52.04		
Δ :	0,30		

Conclusion. — Cet essai permet de conclure que si l'obtention du diacétate de l'éther diméthylol-acétylacétique à partir de l'éther brut est possible, il est cependant préférable, au point de vue du rendement, d'utiliser l'éther pur.

Propriétés du diacétate de l'éther diméthylolacétylacétique.

Ce dérivé est un liquide incolore, inodore, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acide acétique : insoluble dans l'eau, l'éther de pétrole. Sa solution alcoolique n'est pas colorée par le perchlorure de fer. Il distille sans décomposition ($E_{14} = 172^\circ$, $E_{17} = 178^\circ$).

Conclusion. — La formation de ce dérivé diacétylé nous permet de conclure avec certitude que le produit de condensation de l'éther acétylacétique avec le formaldéhyde, obtenu dans les conditions expérimentales que nous avons décrites, est bien réellement l'éther diméthylolacétylacétique.

β) Action de l'isocyanate de phényle.

a) On opère sur les quantités suivantes :

Ether diméthylolacétylacétique anhydre	5 gr.
Isocyanate de phényle	3,5 gr.

On verse l'isocyanate de phényle dans l'éther diméthylol-acétylacétique. On ne constate aucun échauffement, mais on obtient un mélange homogène qu'on laisse séjourner pendant 2 jours environ à l'abri de l'humidité. Au bout de ce temps, il s'est formé un précipité qu'on essore. On obtient 1,5 gr. de produit blanc, cristallisé. Ce solide fond à 210°, et n'est autre que de la diphénylurée.

b) Essai en solution dans l'éther absolu.

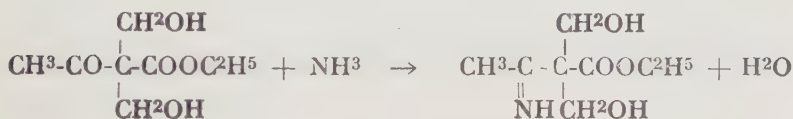
Dans ces conditions expérimentales on n'obtient également que la diphényl-urée, dont la formation résulte peut-être d'une deshydratation interne de l'éther diméthylol-acétylacétique.

b) *Fonction cétone.*

α) *Action de l'ammoniac:*

Cétimine de l'éther diméthylolacétylacétique

En faisant barboter un courant d'ammoniac sec dans une solution étherée ou alcoolique d'éther diméthylol-acétylacétique, on obtient une cétimine suivant la réaction.



que l'on peut rapprocher de celle de l'ammoniac sur l'éther acétylacétique.

Mode opératoire.

On opère sur 10 gr. d'éther diméthylolacétylacétique. On fait barboter un courant d'ammoniac sec dans une solution d'éther diméthylolacétylacétique dans l'alcool absolu refroidi à 0°. On constate, après quelques minutes, que la solution jaunit, puis il se forme un précipité jaune.

On évapore l'alcool à température ordinaire et finalement, on recueille un produit jaune que l'on recristallise dans l'alcool. On obtient environ 4 gr. de produit brut qui en donne à peu près la moitié à la cristallisation.

Recristallisation.

On dissout le produit brut dans le minimum d'alcool chaud, et on laisse refroidir, on évapore ensuite l'alcool à température ordinaire dans le vide jusqu'à moitié du volume initial et essore le précipité formé.

Résultats analytiques.

a) Dosage de N.

		Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁰ O ⁴ N
s :	0,2282		
Pcor :	722,5	N % 7,7	7,4
v :	11,2		
t :	20°		

Propriétés :

La cétimine de l'éther diméthylolacétylacétique est un produit cristallisé jaune fondant sans décomposition (F : 185°). Elle est soluble dans l'alcool à chaud, l'éther et l'eau.

β) Action de la phénylhydrazine.

En faisant réagir la phénylhydrazine sur l'éther diméthylol-acétylacétique, on devrait obtenir la phénylhydrazone correspondante d'après la réaction :



1. On opère sur les quantités suivantes :

Ether diméthylolacétylacétique (1 mol.)	5 gr.
Phénylhydrazine (1 mol. + 6,6 % env.)	3 gr.
Alcool absolu	10 cc.

On verse le phénylhydrazine dans la solution alcoolique de l'éther diméthylol-acétylacétique et on laisse séjourner pendant 2 jours environ; au bout de ce temps il s'est formé un précipité qu'on essore et lave à l'éther. On obtient finalement 1 gr. 5 de produit cristallisé jaune. Ce produit brut fond à 132°5.

2. Résultats analytiques.

Dosage d'azote :

a) Sur le produit brut.

	Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{20}O^4N^2$
s : 0,1168		
pc : 740,1		
t : 20°	N%	22,7
v : 14,8		10,0

b) Sur le produit recristallisé dans le mélange alcool-éther.

s : 0,0728
pc : 725,4
v : 14,8

Ces dosages d'azote montrent qu'on n'a pas obtenu la phénylhydrazone recherchée.

3. Essai de préparation de la phénylhydrazone en milieu éthéré.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether diméthylolacétylacétique (1 mol.)	5 gr.
Phénylhydrazine (1 mol. + 6,6 % excès)	3 gr.
Ether absolu	20 cc.

On verse la phénylhydrazine dans la solution éthérée de l'éther acétylacétique. On constate un certain échauffement et, peu de temps après, il y a précipitation d'une masse cristalline. On laisse séjourner une journée, le précipité augmente, on essore, lave à l'éther et obtient finalement un produit blanc jaunâtre fondant comme le précédent à 132°5.

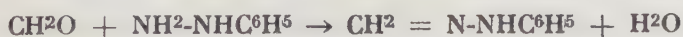
4. Résultat analytique.

Dosage d'azote.

	Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{20}O^4N^2$
s : 0,1228		
pc : 733,5	N%	22,8
t : 20°		10,0
v : 25,0 cc.		

5. Conclusion.

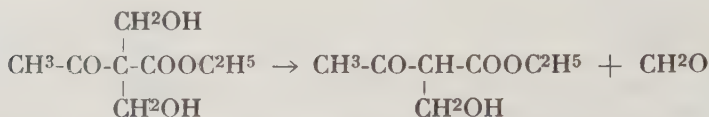
Le produit obtenu par l'action de la phénylhydrazine sur l'éther diméthylol-acétylacétique ne correspond pas à la phénylhydrazone de l'éther diméthylolacétylacétique. Par contre, tous les dosages d'azote sont concordants et correspondent au pourcentage d'azote (23,3) du produit résultant de l'action de l'aldéhyde formique sur la phénylhydrazine d'après la réaction :



Ce produit existe en effet sous forme de polymères. $(CH^2=N-NHC^6H^5)^x$ et le trimère qui est plus fréquent a un

point de fusion de 130°. On peut en conclure que l'action de la phénylhydrazine sur l'éther diméthylol-acétylacétique conduit à ce trimère.

On est donc conduit à admettre que l'éther diméthylol-acétylacétique dans les conditions expérimentales suivies perd de la formaldéhyde d'après la réaction :

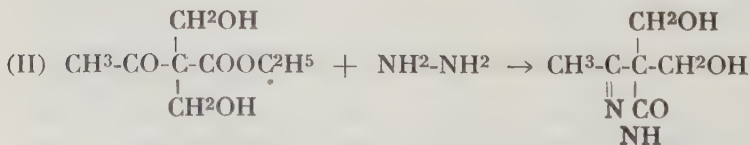
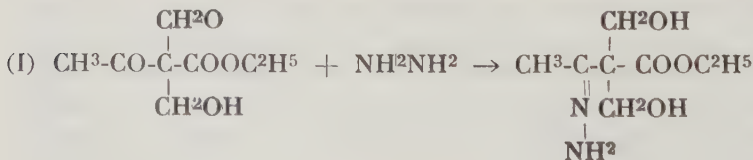


La formaldéhyde formée réagit directement sur la phénylhydrazine pour former la phénylhydrazone correspondante. Quant à l'éther monométhylol-acétylacétique qui prendrait ainsi naissance, on est conduit à admettre ou bien qu'il réagit sur lui-même, comme nous allons le voir dans un chapitre ultérieur, ou bien qu'il se déshydrate pour former l'éther méthylène-acétylacétique.

Nous sommes en effet obligé d'admettre l'une ou l'autre des deux transformations de l'éther monométhylol-acétylacétique, puisque la solution alcoolique du filtrat n'est pas colorée par le perchlorure de fer. Pour la même raison, nous ne pouvons pas admettre un dédoublement de l'éther diméthylolacétylacétique par perte de 2 CH₂O qui conduirait à l'éther acétylacétique.

γ) Action de l'hydrate d'hydrazine.

L'hydrate d'hydrazine, en agissant sur l'éther diméthylol-acétylacétique, devrait conduire soit à l'hydrazone, soit à la pyrazolone, suivant l'une ou l'autre des réactions (I) et (II).



On opère sur les quantités suivantes :

Ether diméthylolacétylacétique	5 gr.
Hydrate d'hydrazine à 50 %	2 gr.
Alcool	5 cc.

On ajoute l'hydrate d'hydrazine à 50 % dans la solution alcoolique de l'éther diméthylol-acétylacétique. On constate un échauffement assez appréciable, la température montant à 30° environ. On abandonne ensuite ce mélange pendant une journée à la température du laboratoire. A ce moment, il s'est déposé un précipité abondant. On essore, lave à l'eau, puis à l'alcool et l'éther. Finalement, on obtient un produit jaune clair à point de fusion très élevé : à 300°, en effet, le corps n'est pas encore fondu, mais on observe, par contre, une décomposition, puis finalement le résidu se volatilise sans fondre. Il est insoluble dans les solvants organiques, soluble dans les alcalis dilués.

Nous avons soumis le produit brut à l'analyse.

Dosage d'azote.

a) s : 0,0736

P_{corr} : 757,2

t : 23°

Trouvé

N % 28,2

b) s : 0,1172

P_{corr} : 764,9

t : 15°

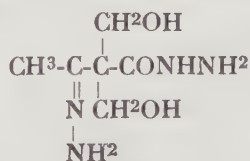
Trouvé

N % 28,7

Calculé N % pour :

Pyrazolone	17,2
Hydrazone	13,7
Hydrazone-hydrazide . . .	29,4

Ces résultats analytiques ne concordent ni avec l'hydrazone ni avec la pyrazolone de l'éther diméthylolacétylacétique. Nous admettons que le produit pourrait correspondre d'après le pourcentage d'azote à une hydrazone-hydrazide de formule :



Nous avons, faute de temps, abandonné l'étude de ce produit.

c) Fonction éther : hydrolyse et saponification.

Hydrolyse par l'eau. Stabilité à l'eau.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether diméthylol-acétylacétique 5 gr.

Eau pure 200 cc.

On introduit ce mélange dans un ballon à tubulure latérale et on distille continuellement l'eau en contrôlant le départ de formaldéhyde par l'acétate d'aniline. On ajoute périodiquement de l'eau jusqu'au moment où il ne se forme plus de précipité avec l'acétate d'aniline. On ne constate aucun départ de gaz carbonique, ce qui indiquerait qu'aucune hydrolyse ne se produit, puisque l'acide correspondant, instable, serait décomposé sans aucun doute à la température de 100°.

On décante l'huile résiduaire très visqueuse (4 gr.). Cette huile, indistillable même dans le vide, est insoluble dans l'eau et décolore l'eau de brome. Elle n'a aucune réaction acide et sa solution alcoolique n'est pas colorée par le perchlorure de fer. On peut supposer qu'il s'agit de l'éther méthylène-acétylacétique préparé par Wülfig, et qui présente ces mêmes caractéristiques. Aucun dérivé de cet éther n'étant cité par Wülfig, nous avons été dans l'impossibilité de l'identifier d'une façon définitive. D'autre part, nous n'avons pas jugé utile d'effectuer des déterminations analytiques sur un produit brut et indistillable, c'est-à-dire certainement impur.

Action de l'acide sulfurique à 20 % sur l'éther diméthylol-acétylacétique.

On opère sur les quantités suivantes :

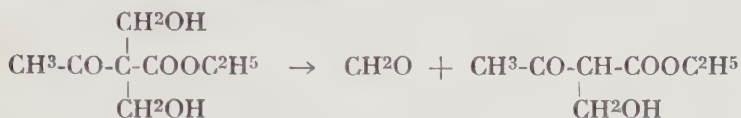
Ether diméthylol-acétylacétique 5 gr.

Acide sulfurique à 20 % 15 cc.

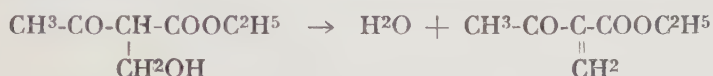
On chauffe ce mélange à l'ébullition au réfrigérant à reflux en faisant barboter les gaz qui se dégagent à travers deux laveurs, l'un à l'eau, l'autre à eau de baryte. Il se forme rapidement, dans ce dernier, un précipité de carbonate de baryum ; d'autre part, en recherchant à l'aide d'acétate d'aniline le formaldéhyde dissous dans le premier laveur, on obtient un précipité abondant de formaldéhyde-aniline. On extrait ensuite à l'éther l'huile résiduaire, sèche sur sulfate de magnésium anhydre et évapore l'éther au bain-marie. On obtient 3 gr. d'une huile très visqueuse, qui présente les

caractéristiques de l'éther méthylène-acétylacétique de Wülfing (2) ; en particulier, sa solution alcoolique n'est pas colorée par le perchlorure de fer et l'eau de brome est immédiatement décolorée.

Sous l'action de l'acide sulfurique à 20 %, l'éther diméthylol-acétylacétique libère à chaud de la formaldéhyde. On peut supposer qu'il se forme de l'éther monométhylol-acétylacétique d'après la réaction :



En présence d'acide sulfurique et à chaud, cet éther est immédiatement déshydraté avec formation d'éther méthylène-acétylacétique :



C'est ce dernier produit qui subit la saponification. Or l'acide correspondant à cet éther n'a pas pu être isolé jusqu'à ce jour: il perd, en effet, CO^2 que nous avons pu déceler par l'eau de baryte. Nos premiers essais de caractérisation de la méthyl-vinylcétone qui pourrait se former dans cette réaction sont restés négatifs et faute de temps, nous avons dû abandonner cette partie de nos recherches. En tout cas les caractéristiques de l'éther de Wülfing, indistillable, décolorant l'eau de brome et sa réaction de coloration négative avec le perchlorure de fer correspondent bien aux caractéristiques du produit final que nous avons obtenu.

Essai de saponification par la potasse à 10 %.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether diméthylol-acétylacétique 95 gr. (1/2 mol.)

KOH à 10 % 280 cc.

On mélange à froid l'éther diméthylol-acétylacétique et la potasse à 10 %, puis on chauffe ce mélange pendant 15 heures à 40° environ. A ce moment, on constate que le mélange est fortement résinifié. On acidifie le mélange par un petit excès d'acide chlorhydrique à 20 %, on évapore ensuite l'eau et l'excès de HCl au bain-marie dans le vide (20 mm.). Une seule évaporation ne suffisant pas pour éliminer les dernières

traces d'acide chlorhydrique, on reprend le résidu à deux reprises par l'eau et on procède à deux évaporations successives. On extrait le résidu final avec un mélange d'alcool et d'éther absolus à volumes égaux, filtre le chlorure de potassium et évapore le solvant dans le vide à 35° : on obtient finalement un produit résineux insoluble dans l'eau et ne présentant aucune caractéristique acide.

Au cours de l'opération, on perçoit une abondante odeur de formaldéhyde, ce qui indique une décomposition, tout au moins partielle; d'autre part, on obtient un produit final complètement résinifié, incristallisable et indistillable. Il est donc indiqué d'opérer à plus faible concentration de potasse et à des températures plus basses, afin d'éviter cette résinification.

Essai de saponification par la potasse à 3,9 % à température ordinaire.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether diméthylol-acétylacétique (1 mol.) 47,5 gr.

Potasse aqueuse à 3 % (mol. + 1,3 %) 364 cc.

On ajoute lentement, à l'aide d'une burette, la quantité exacte de potasse. On agite ensuite à la machine, à température ordinaire, pendant 12 heures. Au bout de ce temps, le mélange est devenu homogène et on le neutralise exactement avec une solution d'acide chlorhydrique titrée par rapport à la solution de potasse; la solution finale étant neutre, les évaporations successives peuvent être ramenées ultérieurement de trois à une. On intercale entre la neutralisation et l'évaporation une extraction à l'éther qui élimine l'éther diméthylol-acétylacétique qui n'est pas entré en réaction.

L'eau est évaporée ensuite au bain d'eau dans le vide (20 mm.) entre 40° et 45°. Il reste après cette évaporation un résidu de chlorure de potassium et le produit de réaction qu'on extrait avec 400 cc. d'un mélange d'éther absolu et d'alcool absolu à volumes égaux, on filtre sur papier et évapore l'éther et l'alcool dans le vide. On recueille finalement 34 gr. d'huile résiduaire incolore, insoluble dans l'eau et ne donnant aucune réaction acide au bicarbonate de potassium.

Essai de distillation de cette huile sous 20 mm.

Chargé 20 gr.

La température monte de 150° à 200° sans aucun palier

et avec décomposition. Il reste 10 % de produit indistillable qui se solidifie sous forme résineuse.

Conclusion. — Dans les conditions expérimentales suivies, il ne nous a pas été possible d'isoler l'acide diméthylol-acétylacétique.

Essai de séparation du sel de potassium de l'acide diméthylol-acétylacétique.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether diméthylol-acétylacétique (1 mol.) 47,5 gr.

Solution aqueuse de potasse à 4 % (1 mol.) .. 350 cc.

On verse la potasse dans l'éther acétylacétique et agite à la machine pendant 48 heures. On lave ensuite à l'éther pour éliminer l'éther diméthylol-acétylacétique non entré en réaction, et évapore directement la solution aqueuse au bain d'eau à 45° sous 20 mm. de pression. On obtient ainsi un résidu solide blanc qu'on recristallise dans l'eau avec de l'alcool. On obtient ainsi 15 gr. d'un sel blanc, bien cristallisé.

On effectue sur ce sel une transformation en sulfate afin de doser le potassium.

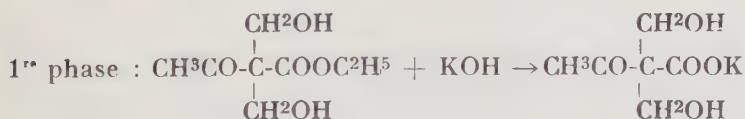
Dosage de K.

Substance 1 gr.

Résidu (SO⁴K²) 1 gr. 142

Si le sel initial était le diméthylol-acétylacétate de potassium, on aurait dû obtenir un résidu de 0,435 gr. Or on en a obtenu 1,142 gr., ce qui correspond à la quantité de sulfate de potassium obtenu à partir de 1 gr. de carbonate de potassium.

Conclusion. — Nous sommes amené à conclure qu'au cours de la saponification, il s'est formé du carbonate de potassium aux dépens du groupement carboxyle de l'éther diméthylol-acétylacétique. Tout se passe comme s'il se produisait une saponification suivie d'une scission interne, d'après les réactions suivantes :



La diméthylolacétone se déshydrate sans doute par la suite, mais, jusqu'à présent, nous n'avons pas pu déterminer expérimentalement la présence de l'un ou de l'autre de ces produits.

Toutes les recherches en vue de l'obtention de l'acide diméthylol-acétylacétique ou d'un de ses sels sont restées sans résultats. Les alcalis concentrés produisent une forte résinification.

Conclusions.

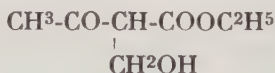
En résumé l'éther diméthylol-acétylacétique s'obtient facilement avec de bons rendements à l'état pur et anhydre. —

Il est instable à la chaleur et par suite indistillable.

Il est parfaitement caractérisé par son diacétate (E_{11} : 172°) et son imine (F : 185°).

Tous les essais d'hydrolyse sont restés négatifs par suite de l'instabilité soit des groupements CH_2OH soit du groupement carboxyle lui-même.

2. — ETHER MONOMÉTHYLOL-ACÉTYLACÉTIQUE $C_7H_{12}O_4$



Dans ce chapitre, nous résumerons tous les essais effectués en vue de préparer l'éther monométhylol-acétylacétique soit par fixation directe d'une molécule de formaldéhyde sur une molécule d'éther acétylacétique, soit par dissociation limitée de l'éther diméthylol-acétylacétique. Malgré que ces essais soient restés négatifs, nous croyons cependant utile de les décrire succinctement.

a) *Condensation d'une molécule d'éther acétylacétique avec une molécule de formaldéhyde à 30 % à température ordinaire.*

On opère sur les quantités suivantes :

Ether acétylacétique (1 mol.)	65 gr.	} A
Formol 30 % (1 mol.)	50 cc.	
Carbonate de potassium	1 gr	
Eau	5 cc.	

Dans un récipient de 500 cc., on mélange la solution de carbonate de potassium avec le formol et on ajoute ce mélange

à l'éther acétylacétique sans refroidir. On constate qu'à chaque addition correspond une élévation de température à 15° à 20°. Après avoir ajouté tout le mélange A, on agite à la machine pendant 24 heures. On observe au cours des additions successives la formation de deux couches de liquide, les solutions alcooliques de ces deux couches n'étant pas colorées par le perchlorure de fer. On peut en conclure d'une part que tout l'éther acétylacétique est entré en réaction, d'autre part qu'il ne s'est pas formé d'éther monométhylol-acétylacétique, qui devrait en effet provoquer une réaction colorée avec le perchlorure de fer.

On extrait à l'éther, sèche la solution étherée sur sulfate de magnésium anhydre et évapore l'éther. On obtient 56 gr. de produit brut, huileux, incolore, d'indice de réfraction $n_D^{18} = 1,4720$. Nous appellerons ce produit l'huile I.

Déterminations analytiques sur l'huile I.

Dosage de C et H.

s : 0,2584.

CO² : 0,524 C % = 55,4.

H²O : 0,172 H % = 7,44.

Poids moléculaire.

Cryoscopie dans l'acide acétique glacial.

s : 0,9870.

Ac. acétique : 25,34

M : 299,0

Δ : 0,57.

Ces résultats nous amènent donc à conclure que nous avons obtenu dans cet essai non pas l'éther méthylol-acétylacétique, mais un éther de la série méthylène bis-acétylacétique qui sera étudié dans un chapitre ultérieur (voir p. 59).

b) *Condensation d'une molécule de formaldéhyde à 30 % avec une molécule d'éther acétylacétique à basse température.*

On opère sur les quantités suivantes :

Ether acétylacétique (1 mol.)	65 gr.	} A
Formol 30 % (1 mol.)	50 cc.	
Carbonate de potassium	1 gr.	
Eau	5 cc.	

Le mode opératoire est identique à celui utilisé dans l'essai précédent (a), mais les mélanges sont refroidis à —10° dans un mélange réfrigérant glace-sel. On observe cette fois

qu'après addition totale du mélange A, la solution obtenue est homogène et qu'elle donne en solution alcoolique une réaction colorée rouge avec le perchlorure de fer. On laisse revenir à la température ordinaire en notant les températures successives. La température monte d'abord lentement jusqu'à 18°, puis plus rapidement jusqu'à 28°. On observe la formation de deux couches. Après agitation pendant 3 heures à la machine, on extrait à l'éther, sèche sur sulfate de magnésium anhydre et évapore l'éther. On obtient 54 gr. de produit huileux II.

Caractéristiques du produit II.

La solution alcoolique de II n'est pas colorée par le perchlorure de fer, d'autre part B ne décolore pas l'eau de brome et possède un indice de réfraction $n_D^{18} = 1,4720$. La détermination des caractéristiques de II permet de conclure à l'identité des huiles I et II.

c) Condensation d'une molécule de formaldéhyde anhydre avec le dérivé sodé de l'éther acétylacétique en présence d'éthylate de sodium comme agent de condensation.

On prépare séparément une solution alcoolique d'une part, de formaldéhyde anhydre, d'autre part du dérivé sodé de l'éther acétylacétique.

Préparation de la solution alcoolique de formaldéhyde anhydre.

On dépolymérise par chauffage dans un bain d'huile le trioxyméthylène commercial et dissout le formaldéhyde formé dans de l'alcool absolu refroidi extérieurement par un mélange réfrigérant. On arrête l'opération quand il s'est dissous un quart de molécule de formaldéhyde, soit 7,5 gr.

Préparation du dérivé sodé de l'éther acétylacétique.

On opère sur les quantités suivantes :

Ethylate de sodium (1 mol. + 1 %)	19 gr.
Ether acétylacétique (1 mol.)	32,5 gr.
Alcool	34,5 gr.

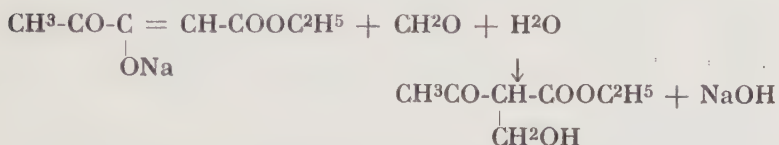
On obtient ainsi une solution alcoolique à 5 % d'éthylate de sodium.

Condensation.

On verse la solution alcoolique de formaldéhyde dans le dérivé sodé de l'éther acétylacétique, en ayant soin de refroi-

dir, la réaction étant exothermique. Après addition complète, on agite deux heures à la machine. On décompose ensuite le dérivé sodé en le versant dans un mélange d'acide sulfurique à 20 % et de glace pilée. Quand la réaction de ce mélange est neutre, on extrait à l'éther et sèche la solution étherée sur sulfate de magnésium anhydre. Finalement, on obtient 25 gr. d'un produit très visqueux légèrement jaunâtre. La solution alcoolique de ce produit n'est pas colorée en rouge ou violet par le perchlorure de fer, par contre, l'eau de brome est immédiatement décolorée. On peut en conclure que là encore, on ne se trouve pas en présence de l'éther monométhylol-acétylacétique.

Au cours de cet essai, la réaction la plus simple qui ait pu se produire est la suivante :



Le produit de cette réaction n'a pas pu être isolé : il a donc dû soit se décomposer, soit réagir sur lui-même pour donner un produit plus condensé. Le produit final obtenu n'a pas été obtenu dans un état de pureté suffisant pour pouvoir effectuer des déterminations analytiques, mais, en nous basant sur son action sur l'eau de brome et sa réaction de coloration négative avec le perchlorure de fer, nous avons été amené à supposer qu'il s'est formé le produit obtenu par Wülfing (2), c'est-à-dire l'éther monométhylène-acétylacétique.

On pourrait penser que cette réaction de déshydratation est due à la présence de l'acide sulfurique à 20 % lors de la décomposition du dérivé sodé, mais en opérant avec de l'acide acétique, les résultats ont été identiques. Nous faisons remarquer d'ailleurs qu'il ne s'agit ici que d'une hypothèse que nous n'avons pas pu vérifier jusqu'à présent.

d) *Essai de dissociation partielle de l'éther diméthylol-acétylacétique à 45° sous 20 mm.*

On opère sur 10 gr. d'éther diméthylol-acétylacétique. On chauffe l'éther diméthylol-acétylacétique dans un ballon à distiller au bain d'eau à 45° sous 20 mm. A l'aide d'un capil-

laire, on fait passer de l'air, qui entraîne le formaldéhyde. On suit l'opération au poids et arrête le chauffage quand on a atteint la constance de poids. On a enregistré, à ce moment, une perte de 1,3 gr.

Caractéristique du produit résiduaire.

Sa solution alcoolique n'est pas colorée par le perchlorure de fer : il ne peut donc pas s'agir de l'éther monométhylol-acétylacétique.

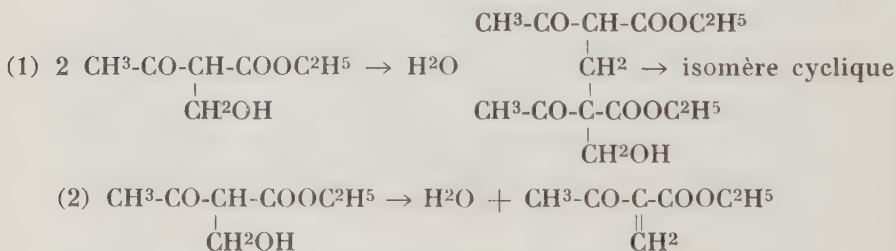
Dosage de C et H.

		Trouvé	Calculé pour C ⁷ H ¹² O ⁴
CO ²	0,4633	H % 54,4	52,5
H ² O	0,1581	H % 7,73	7,5

Ces résultats analytiques, ainsi que les caractéristiques de cette huile résiduaire, nous montrent que nous n'avons pas obtenu, dans cet essai, l'éther monométhylol-acétylacétique (C % = 52,5, H % = 7,5).

Conclusions.

On peut déduire de tous ces essais que l'éther monométhylolacétylacétique doit être très instable et avoir une tendance soit à réagir sur lui-même pour conduire à des produits de la série méthylène-bis-acétylacétique (1), soit à se déshydrater pour aboutir à l'éther méthylène-acétylacétique (2). Nous n'avons pu, en effet, l'isoler et sommes toujours arrivé à des termes finaux correspondant à l'un ou l'autre de ces éthers. Ces deux réactions se résument dans les schémas suivants :



Remarque. — Nous avons essayé de redistiller le produit résiduaire provenant du chauffage à 45° sous 20 mm.

Chargé 43 gr.

1^{re} goutte 60°.

Fraction I 60° à 100°	1 gr.
Fraction II 100° à 129°	7,5 gr.
Fraction III 129° à 131°	20,5 gr. palier à 130°5
Résidu	13,0 gr.
Perte	1,0 gr.

43,0 gr.

Déterminations analytiques :

a) Dosage C et H :

			Trouvé		Calculé pour $C^7H^{12}O^4$
	I	II	I	II	
s ...	0,2970	0,1990 C %	56,67	56,66	52,5
CO ² ...	0,6169	0,4133			
H ² O ...	0,1970	0,0588 H %	7,42	7,40	7,5

b) Poids moléculaire :

Cryoscopie dans l'acide acétique glacial.

			Trouvé	Calculé pour $C^7H^{12}O^4$
s :	0,5437.			
Acide acétique ...	24,9034	M :	289,3	160
Δ.....	0,45°			

Ces résultats analytiques ne correspondent nullement à l'éther monométhylol-acétylacétique.

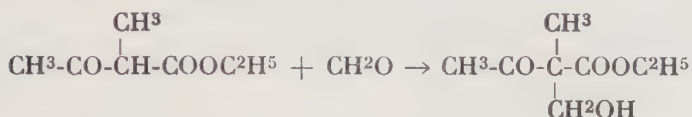
Caractéristiques du produit: Cette huile en solution alcoolique est colorée en rouge violet par le perchlorure de fer.

Nous avons provisoirement abandonné l'étude de ce composé, qui pourra donner lieu à des recherches ultérieures.

II. — Condensation du formaldéhyde avec l'éther α-méthyl-acétylacétique

ETHER α-MÉTHYLOL-α-MÉTHYLACÉTYLACÉTIQUE : $C^8H^{14}O^4$

Cet éther résulte de la condensation sans élimination d'eau d'une molécule d'éther α-méthylacétylacétique avec une molécule de formaldéhyde en présence de carbonate de potassium comme agent de condensation suivant la réaction :



En nous basant sur un certain nombre d'essais préliminaires et que nous jugeons inutile de relater et sur le mode de préparation de l'éther diméthylol-acétylacétique, nous avons pu établir le mode de préparation suivant :

a) *Procédé de préparation.*

α) Principe de la méthode :

On condense l'éther α-méthylacétylacétique avec le formaldéhyde à basse température en présence de carbonate de potassium.

β) Matières premières :

On emploie une solution aqueuse de formaldéhyde Codex à 30 % en volume, du carbonate de potassium pur et de l'éther méthylacétylacétique fraîchement préparé d'après le mode opératoire suivant :

On opère sur les quantités suivantes :

Sodium (1 mol.)	23 gr.
Alcool absolu (1 mol.)	46 gr.
Ether acétylacétique (1 mol.)	130 gr.
Sulfate de méthyle (2 mol.)	126 gr.

On pulvérise le sodium dans du xylène. Après refroidissement, on ajoute l'alcool absolu par petites portions mais sans refroidissement extérieur. On laisse la réaction s'effectuer pendant une à deux heures environ. A ce moment, on ajoute l'éther acétylacétique par fractions de 10 cc. Il se produit un échauffement considérable, la température monte à 110°, ce qui favorise une marche rapide de la réaction. On laisse refroidir à 50° et on ajoute le sulfate de méthyle neutre par fractions de 10 cc. L'addition terminée, on chauffe encore pendant une heure au bain-marie. On essore le sulfate double de sodium et de méthyle et on distille le filtrat sous 14 mm. On recueille ainsi 108 gr. d'éther méthylacétylacétique distillé (E_{14} : 80°5), c'est-à-dire avec un rendement de 75 %.

γ) Condensation.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether méthylacétylacétique (1 mol.).	95 gr.
Formaldéhyde 30 % (1 mol. + 50 %)	100 gr.
Carbonate de potassium	2 gr.
Eau	5 cc.

On verse la solution aqueuse de carbonate de potassium dans la solution aqueuse de formaldéhyde et refroidit à — 10° dans un mélange réfrigérant (glace-sel). Quand on a atteint cette température, on ajoute l'éther α -méthyl-acétylacétique par fraction de 5 cc. environ. L'addition terminée, on laisse revenir le mélange à la température ordinaire et on agite à la machine pendant 3 heures. A ce moment, une solution alcoolique du mélange n'est plus colorée par le perchlorure de fer. On extrait à l'éther, sèche sur sulfate de magnésium anhydre et évapore l'éther. On obtient ainsi 96 gr. d'éther méthylol-méthylacétylacétique.

δ) Déterminations analytiques.

a) Dosage de C et H :

	I		II		Calculé pour $C^8H^{14}O^4$
	Trouvé		Trouvé		
s . . .	0,2192	0,3355 C %	55,2	55,23	55,17
CO ² . . .	0,4468	0,6794			
H ² O . . .	0,1618	0,2484 H %	8,2	8,22	8,04

b) Poids moléculaire :

Cryoscopie dans l'acide acétique glacial.

s	0,5176		Trouvé	Calculé pour $C^6H^{14}O^4$
Acide acétique	24,907	M :	179	174
Δ	0,45			

b) *Propriétés physiques du méthylol-méthylacétylacétate d'éthyle :*

L'éther méthylol-méthylacétylacétique est un liquide incolore à odeur légèrement menthée, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acide acétique et insoluble dans l'eau. La solution alcoolique n'est pas colorée par le perchlorure de fer. L'indice de réfraction est $n_D^{18} = 1,4465$.

Essais de distillation de l'éther méthylol-méthyl-acétylacétique sous pression réduite.

Sous 14 mm. :

Chargé . . .	20 gr.
Première goutte	32°

On observe pendant tout le cours de la distillation une décomposition notable, la pression augmente régulièrement pour monter jusqu'à 22 mm. et on n'observe aucun palier de distillation. On recueille une seule fraction :

I 92° → 102°	16 gr.
Résidu . . .	2 gr.
Perte . . .	2 gr.
Total.....	20 gr.

On redistille ce distillat sous 14 mm.

Redistillation :

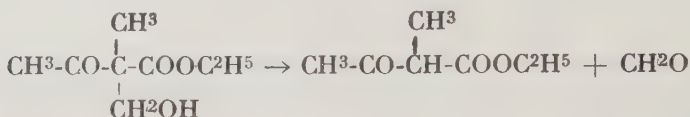
Chargé . . .	16 gr.
Première goutte	78°

Toute la distillation s'effectue entre 78° et 82°, on recueille :

I 78° à 82°	14 gr. (palier à 80°)
Résidu . . .	1 gr.
Perte . . .	1 gr.
Total.....	16 gr.

Ce produit n'est autre que l'éther méthylacétylacétique qui distille à 80°5 sous 14 mm.

Conclusion. — Sous 14 mm. de pression, l'éther méthylol-méthylacétylacétique est indistillable sans décomposition et se dédouble en éther méthylacétylacétique et en formaldéhyde suivant la réaction :



Sous 1,5 mm.

En effectuant une distillation de l'éther méthylol-méthylacétylacétique sous 1,5 mm. de pression (trompe à mercure), on sépare les fractions suivantes :

Chargé : 40 grammes.

Première goutte : 60°.

Fraction I, 60° à 94° 5 gr.

Fraction II, 94° à 98° 19 gr.

Fraction III, 98° à 100° 10 gr.

Fraction IV, 100° à 180° 3 gr.

Résidu 2 gr.

Perte. 1 gr.

Total..... 40 gr.

On note un palier net de distillation à 96°, et la solution alcoolique du produit passant à cette température n'est pas colorée en violet par le perchlorure de fer. L'éther méthylol-méthylacétylacétique n'est donc pas décomposé par distillation sous un vide de 1,5 mm.

Poids moléculaire de la fraction II.

Cryoscopie dans l'acide acétique glacial.

s	0,5198	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ¹⁰ O ⁴
Ac. acétique...	25,24		
Δ	0,48	M :	167,2 174

Ces résultats analytiques, moins exacts que ceux relatifs à l'éther méthylol-méthylacétylacétique brut montrent qu'au cours de cette distillation sous 1,5 mm., il se produit, malgré tout une très légère décomposition.

Conclusion. — L'éther méthylol-méthylacétylacétique distille sous 1,5 mm. à 96° avec une légère décomposition.

c) *Etude chimique :*

1° Stabilité.

α) A température et pression ordinaires :
l'éther méthylol-méthylacétylacétique est stable.

β) A température croissante :

En chauffant l'éther méthylol-méthylacétylacétique au bain d'huile et en élevant lentement la température, on constate une légère décomposition à partir de 80°, accompagnée d'un dégagement de formaldéhyde décelable par son odeur et son action sur l'acétate d'aniline. Le produit résiduaire est coloré par le perchlorure de fer en rouge violet. Cette décomposition devient intense à 140°. L'éther méthylol-méthylacétylacétique se dédouble en éther méthylacétylacétique et formaldéhyde.

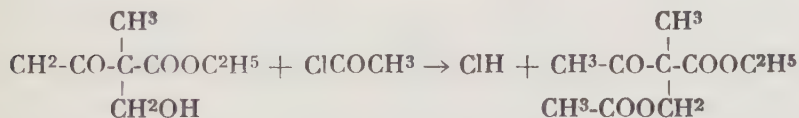
2° Caractérisation des différentes fonctions.

a) *Fonction alcool :*

α) Action du chlorure d'acétyle :

Acétate de l'éther méthylol-méthylacétylacétique: C¹⁰H¹⁶O⁸

Ce dérivé résulte de l'action du chlorure d'acétyle sur l'éther méthylol-méthylacétylacétique suivant la réaction :



Mode opératoire.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether méthylol-méthylacétylacétique 50 gr.

Chlorure d'acétyle 30 gr.

On mélange ces deux produits en refroidissant dans de l'eau glacée, en versant, par petites portions, afin d'éviter une trop grande élévation de température, l'éther méthylol-méthylacétylacétique dans le chlorure d'acétyle. On laisse séjourner ensuite pendant 2 jours à la température du laboratoire et, à ce moment, on verse le liquide homogène sur un mélange de glace pilée et de bicarbonate de sodium. On extrait ensuite à l'éther, lave la solution éthérée avec une solution de bicarbonate de potassium saturée, puis à l'eau.

La solution étherée est séchée sur sulfate de magnésium anhydre et l'éther est évaporé au bain-marie.

Le résidu (45 gr.) est distillé sous 0,2 mm. de pression.

Distillation sous 0,2 mm..

La distillation est effectuée dans un ballon à colonne Vigreux à deux plateaux.

Chargé : 45 grammes.

Première goutte : 60° traces

Fraction I, 60° à 77° traces

Fraction II, 77° à 94° 2 gr.

Fraction III, 94° à 96° 28 gr.

Fraction IV, 96° à 120° 5 gr.

Résidu 5 gr.

Perte 5 gr.

Total..... 45 gr.

On observe un palier net de distillation à 94° sous 0,2 mm.

Rendement :

A partir de 50 gr. d'éther méthylol-méthylacétylacétique, on obtient 28 gr. d'acétate de cet éther ce qui correspond à un rendement de 45 % par rapport à la théorie.

Déterminations analytiques sur la fraction III :

a) Dosage de C et H.

			Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{10}O^8$
s	0,2345	H %	7,5	7,4
CO ²	0,4755	C %	55,3	55,5
H ² O	0,1541			

b) Poids moléculaire :

Cryoscopie dans l'acide acétique glacial.

			Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{10}O^8$
s	0,5820	M	211,5	216
Acide acétique ..	24,9545			
Δ	0,43			

β) Action de l'isocyanate de phényle.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether méthylol-méthylacétylacétique .. 2 gr.

Isocyanate de phényle 2 gr.

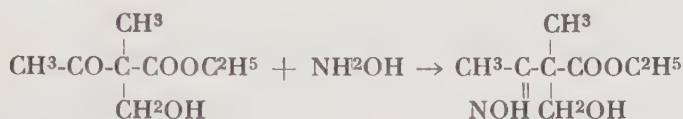
On effectue le mélange à température ordinaire et laisse séjourner quelque temps. Nous n'avons pu isoler aucun produit de réaction de l'éther méthylol-méthylacétylacétique

avec l'isocyanate de phényle et, contrairement à la réaction identique effectuée sur l'éther diméthylolacétylacétique, on ne constate pas la formation de diphénylurée, ce qui montre qu'aucune deshydratation ne se produit au cours de cette opération.

b) Fonction cétone.

Oxime de l'éther méthylol-méthylacétylacétique : $C^8H^{15}O^3$

Cette oxime résulte de l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur l'éther méthylol-méthylacétylacétique en solution alcoolique suivant la réaction :



Mode opératoire.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether méthylol-méthylacétylacétique	5 gr.	} I
Alcool	5 cc.	
Chlorhydrate d'hydroxylamine	5 gr.	} II
Eau	5 cc.	
Alcool	2 cc.	

On verse la solution II dans la solution I et au bout de 2 jours de séjour à température ordinaire, on ajoute goutte à goutte de l'eau jusqu'à formation d'un léger trouble. On observe presque immédiatement la précipitation d'un produit cristallin que l'on essore et recristallise dans l'alcool aqueux à 60 % environ. On obtient ainsi de beaux cristaux blancs (1 gr.) de l'oxime de l'éther méthylol-méthylacétylacétique avec un rendement à la vérité très faible : 20 %.

Déterminations analytiques.

a) Dosage de C et H :

			Trouvé	Calculé pour $C^8H^{15}O^3N$
s	0,1956	H %	8,2	8,66
CO ²	0,3945	C %	55	55,4
H ² O	0,1433			

b) Dosage de N :

			Trouvé	Calculé pour $C^8H^{10}O^2N$
s	0,2924	N %	8,2	7,65
▼	21,1 cm ³			
P_{corr}	748,4			
t	16°			

Propriétés physiques.

L'oxime de l'éther méthylol-méthylacétylacétique est un solide blanc cristallisé fondant à 165°. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, insoluble dans l'eau. Sa solution alcoolique n'est pas colorée par le perchlorure de fer.

GÉNÉRALISATION DES CONDENSATIONS DE LA FORMALDÉHYDE AVEC LES ÉTHERS ACÉTYLACÉTIQUES MONO-SUBSTITUÉS.

Ces condensations céto-liquides de l'éther acétylacétique et de l'éther α -méthylacétylacétique nous ont conduit à penser qu'on devait aboutir à d'autres produits de condensations en prenant au lieu de l'éther α -méthylacétylacétique les éthers α -éthyl, α -acétyl, α -benzoyl-acétylacétiques. Le temps nous a manqué pour faire une étude systématique de ces produits de condensations, mais nous avons pourtant essayé les condensations en les suivant avec la réaction colorée caractéristique au perchlorure de fer. On arrive en effet à des produits dont les solutions alcooliques ne sont plus colorées par le perchlorure, ce qui nous permet de conclure à une réaction totale de ces divers éthers.

B. — DERIVES METHYLOLIQUES DE L'ETHER METHYLENE-BIS-ACETYLACETIQUE

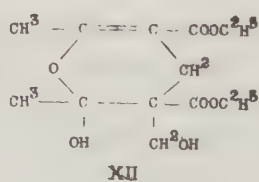
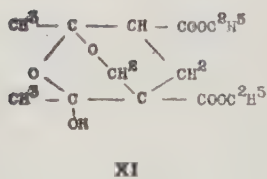
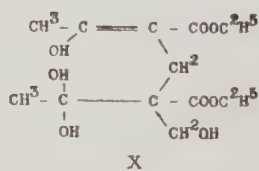
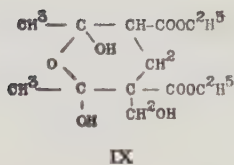
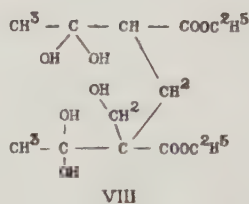
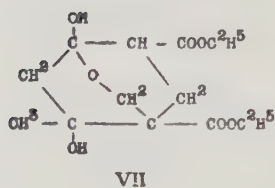
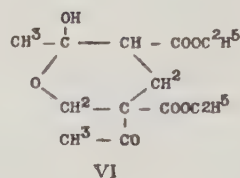
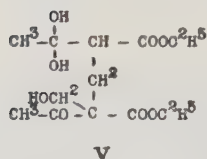
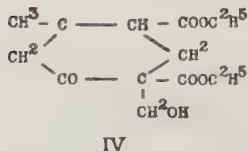
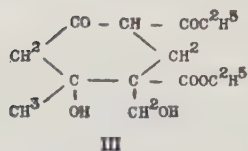
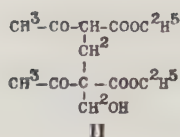
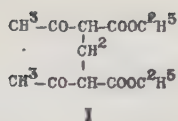
I. — Formes isomériques de l'éther monométhylolméthylène-bis-acétylacétique (Groupe I)

Les recherches que nous avons effectuées dans cette voie nous ont permis d'obtenir deux groupes de composés correspondant, l'un à l'éther monométhylol-méthylène-bis-acétylacétique (Groupe I), l'autre à l'éther diméthylol-méthylène-bis-acétylacétique (Groupe II). De ce fait nous avons divisé notre travail en deux chapitres traitant successivement de ces deux groupes de composés.

Bien que le premier produit de fixation de l'aldéhyde formique sur l'éther méthylène-bis-acétylacétique dont on puisse envisager la formation soit l'éther monométhylol-méthylène-bis-acétylacétique $C^{14}H^{12}O_7$ (Tableau formule II), nous n'avons cependant pu l'isoler dans aucune des condensations que nous avons effectuées. Par contre, nous avons obtenu deux de ses isomères résultant vraisemblablement d'une transformation secondaire de l'éther monométhylol-méthylène-bis-acétylacétique intermédiairement formé en condensant une molécule d'éther acétylacétique soit avec une molécule de formaldéhyde, soit avec une molécule d'éther diméthylol-acétylacétique.

Ces deux éthers sont l'un solide (Ether α) et parfaitement défini, et l'autre liquide (Ether β) ; nous tenons l'éther β lui-même pour défini (voir page 67), malgré que la présence de traces de l'éther α ne soit pas exclue.

Ni l'un ni l'autre de ces deux éthers ne donne de réactions colorées avec le perchlorure de fer. L'éther β conduit, par action de l'ammoniac et de l'hydrazine, évidemment par perte simultanée d'aldéhyde formique, aux deux dérivés dihydro-pyridique et dipyrazolonique connus de l'éther méthylène-



bis-acétylacétique tandis que l'éther α n'a pas donné ces réactions. Nous n'avons pu obtenir, pour aucun de ces dérivés, les composés cétoniques habituels du complexe acétylacétique.

D'ailleurs, un premier examen spectroscopique dans l'U. V., que nous devons à l'obligeance de Mme Ramart-Lucas et de Mme Grumet permet de conclure effectivement à l'absence de fonctions cétones libres dans les éthers α et β .

Les deux éthers réagissent avec le chlorure d'acétyle, mais l'éther α seul nous a donné un dérivé acétylé bien défini.

Sur ces bases expérimentales, il est possible de faire immédiatement une première discrimination entre les diverses formules de constitution que l'on peut assigner à des composés $C^{14}H^{22}O^7$ isomères de l'éther monométhylol-méthylène-bis acétylacétique. Ces formules, représentées dans le tableau suivant (numérotées en chiffres gras), sont accompagnées en outre de celles des composés hypothétiques dont il est possible d'imaginer la formation intermédiaire. Nous verrons par la suite et dans les chapitres relatifs à ces deux éthers, lesquelles de ces formules paraissent devoir être retenues sans qu'il nous soit possible, d'ailleurs, dans l'état actuel de nos recherches, de pouvoir fixer définitivement notre choix.

Ci-contre: tableau représentatif des formules envisagées.

Les éthers représentés par les formules III, IV, VI, VII, IX, XI et XII peuvent être considérés comme dérivant de l'éther monométhylol-méthylène-bis-acétylacétique (II, V, VIII, X) par simple ou double cyclisation.

Les éthers III et IV résultent d'une cyclisation par cétolisation interne.

L'éther VI résulte d'une double cyclisation par semi-acéto-
lisation interne analogue à celle du levulose.

L'éther VII résulte d'une double cyclisation par céto-
lisation et semi-acétalisation internes.

L'éther XI résulte d'une cyclisation pyranique.

L'éther XII résulte d'une cyclisation dihydro-pyranique et d'une deshydratation par VII et VIII ou bien directement d'une cyclisation sur le monoénol de l'éther méthyl-méthylène bis-acétylacétique (X).

Compte-tenu des caractéristiques des éthers α et β , nous sommes conduit à rejeter les formules II et III parce qu'elles renferment une fonction β -cétonique qui devrait donner une réaction colorée avec le perchlorure de fer.

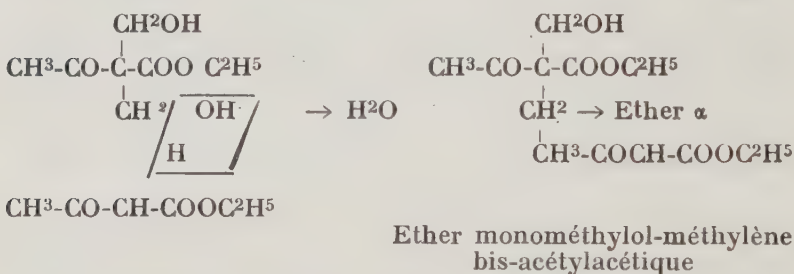
1. ETHER α

a) Modes d'obtention.

α) Condensation de l'éther diméthylolacétylacétique avec l'éther acétylacétique :

Comme nous l'exposons dans nos conclusions, nous admettons que tous les produits de condensation de l'éther acétylacétique avec le formaldéhyde se forment en réalité à partir de l'éther diméthylolacétylacétique qui constituerait le premier terme de la réaction de fixation.

S'il en est réellement ainsi, on est en droit de concevoir que l'éther monométhylol-méthylène-bis-acétylacétique puisse prendre naissance par condensation directe de l'éther diméthylol-acétylacétique avec l'éther acétylacétique et donner ensuite naissance, par une réaction d'isomérisation secondaire, à l'éther α .



Voici les détails de notre mode opératoire.

Mode opératoire :

On opère sur les quantités suivantes :

Ether diméthylolacétylacétique	19,0
Ether acétylacétique	13,0
CO ³ K ²	3,0
Eau.	5 cc.

On fait le mélange à température ordinaire, on agite et l'on constate immédiatement une élévation de température qui monte de 23° à 38°. On laisse refroidir, puis on laisse à la machine à agiter pendant 8 heures environ. On extrait ensuite à l'éther, lave à plusieurs reprises à l'eau, puis sèche la solution étherée sur du sulfate de magnésium anhydre. On ajoute ensuite un volume égal d'éther de pétrole et il se sépare une huile insoluble. Après élimination du solvant à

l'air et dans le vide sulfurique, on obtient 28 gr. de produit huileux. Au bout de quelques jours, on parvient à amorcer une cristallisation qui se poursuit lentement et on arrive finalement à séparer 12 gr. de solide et 15 gr. de liquide.

Etude de ces deux produits :

L'étude du produit liquide fera l'objet du chapitre suivant et l'étude du produit solide constitue l'objet du présent chapitre. Ce solide recristallisé fond à 87°. Comme nous le verrons par la suite, ces deux produits répondent à la formule brute $C^{14}H^{22}O^7$ et sont donc isomères.

β) Condensations de l'éther acétylacétique avec le formaldéhyde :

Ce mode d'obtention est pour ainsi dire identique à celui décrit dans le paragraphe précédent, sauf toutefois qu'il présente l'avantage de partir de l'éther acétylacétique sans qu'il soit nécessaire d'isoler intermédiairement l'éther diméthylolacétyl-acétique.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether acétylacétique (1 mol.)		130 gr.
Formaldéhyde (1 mol.)		100 gr.
Carbonate de potassium		10 gr.
Eau		10 cc.

1^{re} phase. — On verse à basse température (—12°) l'éther acétylacétique (1^{re} moitié) dans le mélange de l'aldéhyde formique et de la solution de carbonate de potassium par petites fractions suivant le mode opératoire adopté pour la préparation de l'éther diméthylolacétylacétique (voir p. 21).

2^e phase. — On laisse revenir ensuite à 18° et on ajoute la deuxième moitié de l'éther acétylacétique. On constate que la température monte jusqu'à 35° environ, puis le mélange, d'abord homogène, se trouble et enfin on observe la formation de deux couches de liquide. On agite ensuite à la machine pendant 12 heures au moins, et à ce moment on constate la formation d'un produit solide qui reste en suspension. On prolonge l'agitation pendant 12 heures encore. On essore et on recueille 100 gr. de produit solide brut que l'on fait recristalliser dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Finalement, on obtient 65 gr. de produit recristallisé, qui fond à 87° et est donc identique à celui obtenu à partir de l'éther diméthylolacétylacétique.

Rendements. — Le rendement en produit brut est de 72 % et de 43 % en produit recristallisé.

Déterminations analytiques.

a) Dosage de C et H :

			Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{22}O^7$
s	0,2715	H %	7,48	7,4
CO ²	0,5509	C %	55,4	55,6
H ² O	0,1810			

b) Poids moléculaire :

Cryoscopie dans l'acide acétique glacial.

		Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{22}O^7$
s	1,0254	295,9	302
CH ³ COOH. . .	24,58		
Δ	0,55		

b) *Propriétés physiques.*

L'éther α est un produit solide, blanc, inodore et qui fond à 87°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'acide acétique, insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole.

c) *Propriétés chimiques.*

Caractérisation des différentes fonctions.

a) *Fonction alcool :*

Dérivé acétylé : $C^{16}H^{22}O^7$

On opère sur les quantités suivantes :

Ether α (1 mol.). 50 gr.

Chlorure d'acétyle (1 mol.). 15 gr.

On introduit l'éther (α) dans le chlorure d'acétyle en refroidissant dans de l'eau glacée. On laisse séjourner deux jours, puis on verse le mélange sur de la glace pilée mélangée avec du bicarbonate de soude. On constate immédiatement la formation d'un dépôt solide que l'on essore et lave à l'eau. On reprend à l'éther et, par évaporation de celui-ci à température ordinaire, on recueille de très beaux cristaux blancs. Finalement, on obtient 33 gr. de produit cristallisé.

Rendement. — Le rendement est de 42,4 % par rapport à la théorie.

Déterminations analytiques.

a) Dosage de C et H :

a) Dosage de C et H :				Trouvé	Calculé pour	C ¹⁶ H ²² O ⁷
s	0,1939	0,2298	H %	7,22	7,17	6,8
CO ² ..	0,4143	0,2930	C %	58,29	58,77	58,8
H ² O .	0,1257	0,1466				

b) Poids moléculaire :

Cryscopie dans l'acide acétique glacial.

s	0,5007	314	326
CH ³ COOH ...	24,822		
Δ	0,25		

Propriétés physiques :

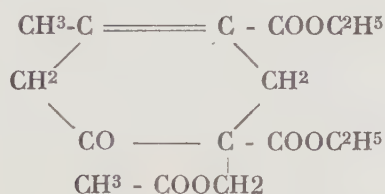
L'acétate de l'éther α est un solide blanc inodore, bien cristallisé, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole. La solution alcoolique n'est pas colorée par le perchlorure de fer.

Il fond à 79°.

Essai de distillation.

Chargé 12 gr.	p = 22 mm.
Fraction I, 160 à 195"	0,5
Fraction II, 195 à 200°	8,0
Fraction III, 200 à 205°	0,5
Résidu	1,0
Restes	2,0
	12,0

Remarques sur cet acétate. — D'après la formule brute que nous avons adoptée pour cet acétate, ce serait un acétate de l'éther méthylolméthylène-bis-acétylacétique déshydraté. Pour cette raison la formule la plus admissible pour cet acétate serait la suivante :



Cette formule dériverait de la formule (IV) de notre tableau récapitulatif (voir page 60).

b) *Fonction cétone* :

α) Action de l'ammoniac.

En faisant réagir, dans diverses conditions opératoires de

l'ammoniac sur l'éther, nous n'avons pu isoler aucun dérivé caractéristique.

β) Action de la phénylhydrazine.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether α	2 gr.
Phénylhydrazine	2 gr.
Alcool	5 cc.

La solution alcoolique abandonnée à elle-même ou diluée par addition d'eau ne laisse déposer aucun produit défini. A la longue, on observe la séparation de produits résineux.

γ) Action du chlorhydrate d'hydroxylamine.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether α	2 gr.
Chlorhydrate d'hydroxylamine	2 gr.
Alcool + Eau (50 %)	10 cc.

La solution hydroalcoolique, abandonnée à elle-même ou diluée par addition d'eau, ne laisse déposer aucun produit défini. A la longue, il se sépare une huile.

Conclusions.

L'éther α (F : 87°) nous a conduit à un dérivé acétylé répondant à la formule brute $C^{16}H^{22}O^7$. D'autre part, nous n'avons pu obtenir aucun dérivé de la fonction cétonique, soit qu'il ne s'en forme pas, soit que nous n'ayons pas pu l'isoler.

En nous basant sur les propriétés de l'éther α lui-même et sur la formation, à partir de cet éther, d'un dérivé acétylé, nous considérerons comme possibles les formules IV, IX et XII. Nous ne pencherons pour l'instant en faveur ni de l'une ni de l'autre de ces formules, nous manquons en effet de preuves expérimentales directes, et nous n'avons pas eu le temps nécessaire pour faire une étude détaillée de cette constitution.

Nous tenons pourtant à faire remarquer que la formule IV répond le mieux à l'hypothèse de l'acétate du produit déshydraté. Mais elle a l'inconvénient de posséder une fonction cétone libre ce qui est contraire, à l'examen spectroscopique dans l'U. V., ainsi qu'à l'absence de dérivés cétoniques.

D'autre part, les sucres semi-acétaliques donnent très facilement des acétates; en raisonnant par analogie, on peut conclure que les formules semi-acétaliques de notre éther paraissent peu probables.

2. ETHER β

a) Modes d'obtention.

Cet éther se forme par condensation d'une molécule d'éther diméthylol-acétylacétique avec une molécule d'éther acétylacétique. Cette condensation peut être effectuée aussi en deux phases successives comme pour l'éther α d'où les deux modes opératoires suivants :

α) Condensation de l'éther diméthylol-acétylacétique avec l'éther acétylacétique.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether acétylacétique (1 mol.)	65 gr.
Ether diméthylol-acétylacétique (1 mol.).	95 gr.
Eau	70 gr.
Carbonate de potassium	2 gr.

Dans un ballon de 1 litre on mélange la solution aqueuse de CO_3K^2 avec l'éther diméthylolacétylacétique. On fait tomber, à l'aide d'un entonnoir à brome, l'éther acétylacétique dans ce mélange, à la température ordinaire, en agitant après chaque addition. La solution demeure homogène après l'addition complète de l'éther acétylacétique et la température se maintient à 16° . On agite encore et note les variations de température en fonction du temps. Ces observations sont rassemblées dans le tableau (3) ci-après.

TABLEAU 3

Temps	Températures	Temps	Températures
0	16	30	34
15	21	35	34
20	29	45	33
25	33	50	31

Au bout de 20 minutes, on observe l'apparition d'un louche suivi d'une séparation du liquide en deux couches.

Au moment où la température commence à baisser, on constate que la solution alcoolique d'une prise de la couche huileuse inférieure est à peine colorée par le perchlorure de fer. On agite encore pendant une heure à la machine jusqu'à ce que le mélange soit revenu à la température ordinaire. L'essai de coloration au perchlorure de fer est à ce moment

complètement négatif et l'on peut en conclure que la totalité de l'éther acétylacétique est entrée en réaction.

On extrait à l'éther, lave à l'eau, sèche la solution éthérée sur sulfate de magnésium anhydre et évapore enfin l'éther à la température ordinaire. Finalement, on obtient une huile (125 gr.), incolore et inodore. On peut aussi laver la solution éthérée à plusieurs reprises à l'eau, puis après séchage sur SO^4Mg , l'additionner d'éther de pétrole. Il se précipite une huile qu'on abandonne à l'air, puis dans le vide sulfurique, jusqu'à constance de poids.

Déterminations analytiques.

a) Dosage de C et H :

			Trouvé	Calculé $\text{C}^{14}\text{H}^{22}\text{O}^6$
CO^2	0,5250	C %	55,4	55,6
H^2O	0,1720	H %	7,44	7,28
s	0,2584			

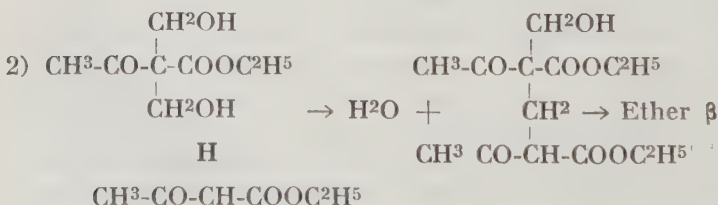
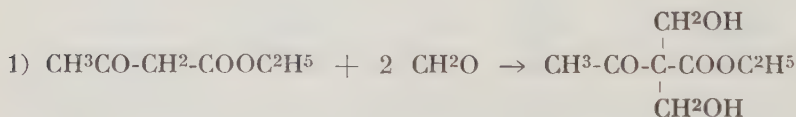
b) Poids moléculaire.

Cryoscopie dans l'acide acétique glacial.

			Trouvé	Calculé
s	1,0685			
Ac. acétique .	25,24	M :	300,2	302
Δ	0,55			

β) Condensation de l'éther acétylacétique avec le formaldéhyde.

Au lieu d'isoler intermédiairement l'éther diméthylolacétylacétique, on condense directement, en deux phases successives, l'éther acétylacétique avec le formaldéhyde, d'après les deux réactions suivantes :



On opère sur les quantités suivantes :

Ether acétylacétique (2 molécules) ..	260 gr.
Formol à 30 % (2 molécules)	200 cc.
Carbonate de potassium	2 gr.
Eau	5 cc.

On verse à l'aide d'un entonnoir à brome la première moitié de l'éther acétylacétique dans le mélange de formaldéhyde, carbonate de potassium et eau, contenu dans un ballon de 1 litre, muni d'un agitateur mécanique et refroidi à -12° par un mélange réfrigérant glace-sel. La solution reste homogène, comme dans le cas de la préparation de l'éther diméthylol-acétylacétique. On attend que la réaction colorée au perchlorure de fer soit négative ; à ce moment, on ajoute, en une fois, tout en maintenant la température de -12° , la deuxième moitié de l'éther acétylacétique. On laisse séjourner ce mélange homogène encore pendant 12 heures en maintenant la température de -12° . Au bout de ce temps, on constate la formation de deux couches. On extrait à plusieurs reprises à l'éther, la solution éthérée est lavée à l'eau pour éliminer éventuellement l'éther diméthylolacétylacétique, séchée sur sulfate de magnésium anhydre et, après filtration, additionnée d'un volume égal d'éther et de pétrole ; il se précipite une huile que l'on décante. On obtient ainsi 224 gr. de produits huileux, incolore, inodore et dont la solution alcoolique n'est plus colorée par le perchlorure de fer. En évaporant les eaux-mères, on recueille encore 75 gr. d'huile présentant des caractéristiques identiques.

Rendement.

On obtient, à partir de 260 gr. d'éther acétylacétique 299 gr. d'éther β , ce qui correspond à un rendement, par rapport à la théorie, de 93 %.

Déterminations analytiques.

a) Dosages de C et H

			Trouvé	Calculé $C^{14}H^{22}O^8$
s	0,3848	C %	55,37	55,6
CO ²	0,4840	H %	7,9	7,2
H ² O	0,1698			

b) Poids moléculaire.

Cryoscopie dans l'acide acétique glacial.

			Trouvé	Calculé $C^{14}H^{12}O^8$
s.....	0,519	M	308	302
Acide acétique	29,795			
Δ	0,22			

b) Propriétés physiques

L'éther β est une huile incolore, inodore, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique ; insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole.

Essai de distillation de l'éther β sous 20 mm.

On charge dans un ballon de 150 cc., muni d'une colonne Vigreux à un plateau, 100 gr. d'éther β et on essaie de distiller sous 20 mm. Dès le début, il se produit une notable condensation d'eau due, sans doute, à une déshydratation, suivie d'un dépôt abondant de trioxyméthylène. D'autre part, on observe une résinification intense.

c) Propriétés chimiques

Caractérisation des fonctions.

a) Fonction alcool.

α) Action du chlorure d'acétyle.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether β (1 mol.)	75,5 gr.
Chlorure d'acétyle (1 mol.)	19,5 gr.

On verse l'éther β dans le chlorure d'acétyle refroidi à 0° et on observe immédiatement un dégagement abondant de gaz chlorhydrique. On suit la technique habituelle de préparation des dérivés acétylés. Finalement on recueille 50 gr. d'huile brute.

Essais de distillation de cette huile.

Sous 20 mm. — On observe une décomposition totale du produit sans que l'on puisse recueillir aucune fraction de distillation.

Sous 0,1. — Tous les essais de distillations restent négatifs et on enregistre dans tous les cas une décomposition du produit.

Du fait que nous n'avons pu obtenir qu'un produit brut indistillable et incristallisable, nous avons abandonné provisoirement son étude.

Remarque. — La technique de Shotten-Baumann, modifiée

par Einhorn, pour l'obtention des dérivés acétylés est restée aussi sans résultats positifs.

β) Action de l'isocyanate de phényle.

Nous avons isolé exclusivement de la diphenylurée dont la formation peut être consécutive à une déshydratation.

b) Fonction cétone.

α) Action de l'hydrate d'hydrazine.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether β	5 gr.
Hydrate d'hydrazine 50 pr. 100	5 gr.

On verse l'hydrate d'hydrazine dans une solution alcoolique de l'éther β. On observe un dégagement de chaleur notable avec élévation de la température jusqu'à 30° environ. Il se forme un précipité jaune clair qu'on essore et lave à l'eau et à l'éther. Le produit obtenu fond entre 310 et 315°, point de fusion de la bispyrazolone de l'éther méthylène-bis-acétylacétique.

Le mélange de ce produit avec la bispyrazolone de l'éther méthylène-bis-acétylacétique fond aussi entre 310° et 315° ; on peut donc conclure à l'identité des deux produits.

β) Action de l'ammoniac sec.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether β	10 gr.
Alcool absolu	100 cc.

On fait passer pendant une heure un courant d'ammoniac sec dans la solution alcoolique refroidie à 0° dans de l'eau glacée. On laisse évaporer ensuite l'alcool à la température du laboratoire. Il se précipite un produit solide jaune clair fondant à 174° ; ce point de fusion correspond à celui du dérivé dihydropyridique de l'éther méthylène bis-acétylacétique, le mélange des deux produits fond à cette même température et nous avons conclu à leur identité.

γ) Action de la phénylhydrazine.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether β	2 gr.
Phénylhydrazine	2 gr.
Alcool	5 cc.

Au moment où l'on fait le mélange, il ne se produit aucune élévation de température. La solution alcoolique abandonnée

à elle-même ou diluée par addition d'eau ne laisse déposer aucun produit défini. A la longue, on observe la séparation de produits résineux.

δ) Action du chlorhydrate d'hydroxylamine.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether β	2 gr.
Alcool	5 cc.
Chlorhydrate	2 gr.
Eau	5 cc.

La solution hydroalcoolique, abandonnée à elle-même ou diluée avec de l'eau, ne laisse déposer aucun produit défini.

c) *Fonction éther-sel.*

Tous les essais de saponification sont restés sans résultats positifs, c'est-à-dire qu'ils ont conduit uniquement à des résines, neutres et insolubles dans l'eau.

Conclusion de cette étude chimique.

Il ressort de l'étude chimique, effectuée sur l'éther β , deux faits importants :

1° Il a été impossible d'isoler aucun dérivé caractéristique de la fonction alcool;

2° Nous n'avons pu isoler aucun dérivé de la fonction cétone de l'éther β , lui-même, mais par contre, nous avons obtenu certains dérivés de l'éther méthylène-bis-acétylacétique. Nous tenons, d'ailleurs, à faire remarquer que ces dérivés n'ont été obtenus qu'en quantités minimales par rapport à l'éther β utilisé et ne permettent donc pas de tirer une conclusion définitive sur la constitution même de cet éther. On peut toutefois penser que les groupements hydroxyle et carbonyle sont englobés dans une forme cyclique qui, sous diverses actions, se décompose en se décyclisant en éther méthylène-bis-acétylacétique, lequel réagit par la suite pour donner ses dérivés caractéristiques.

Un premier examen spectroscopique dans l'U. V. a, d'ailleurs, montré qu'aucune fonction cétonique libre n'existait dans cet éther, ce qui n'exclue pas, d'ailleurs, dans le cas où la fonction cétone primitive se trouverait sous la forme semi-acétalique, la possibilité de formation des dérivés cétoniques correspondants.

Tableau résumant les modes opératoires suivis pour obtenir soit l'éther α , soit l'éther β

Ether α	Ether β
1) Action de l'éther acétylacétique sur l'éther diméthylolacétylacétique.	1) Action de l'éther acétylacétique sur l'éther diméthylolacétylacétique.
Température ordinaire.	Basse température.
CO ³ K ² utilisé : 15 % de la quantité d'éther acétylacétique.	CO ³ K ² utilisé : 3 %.
2) Action de l'éther acétylacétique sur le formaldéhyde.	2) Action de l'éther acétylacétique sur le formaldéhyde.
Réaction en deux phases :	Réaction en deux phases :
1 ^{re} phase : t° = — 12 °.	1 ^{re} phase : t° = — 12 °.
2 ^e phase : t° = 20° à 30°.	2 ^e phase : = — 6° à — 10°.
CO ³ K ² utilisé : 0,8 %.	Laisser séjourner à cette température jusqu'à formation de deux couches.

Comme nous l'avons indiqué au début de ce chapitre (p. 59) nos résultats expérimentaux nous conduisent à admettre que les éthers α et β répondent vraisemblablement à l'une ou à l'autre des formules suivantes :

Ether α : Formules IV, IX et XIII.

Ether β : Formules VII et XI

Il ne nous est pas possible de faire un choix définitif entre ces formules.

II. — Formes isomériques de l'éther diméthylol-méthylène-bis-acétylacétique (Groupe II)

Le premier produit de fixation de l'aldéhyde formique sur l'éther méthylène-bis-acétylacétique, dans des proportions de deux molécules d'aldéhyde pour une molécule d'éther, dont on puisse envisager la formation, est l'éther diméthylol-méthylène-bis-acétylacétique C¹⁵H²⁴O⁸ (tableau formule II). Nous avons isolé un seul produit de condensation solide que nous appellerons l'éther γ . Comme nous le verrons par la suite, nous ne sommes pas fixé sur la constitution moléculaire de

cet éther. Il est possible, toutefois, d'imaginer une série de formules que nous exposerons dans le tableau ci-après. Nous verrons dans les conclusions celles de ces formules en faveur desquelles nous penchons.

Les éthers représentés par les formules III, IV, VI, VII, IX, X, peuvent être considérées comme dérivant de l'éther diméthylol-méthylène-bis-acétylacétique (II, V et VIII) par simple ou double cyclisation.

Les éthers III et IV résultent d'une cyclisation par céto-lisation interne.

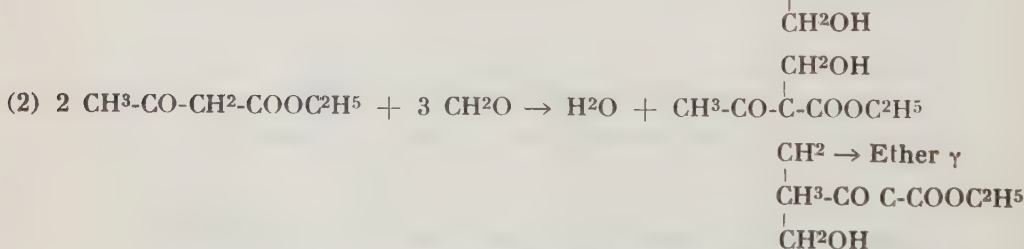
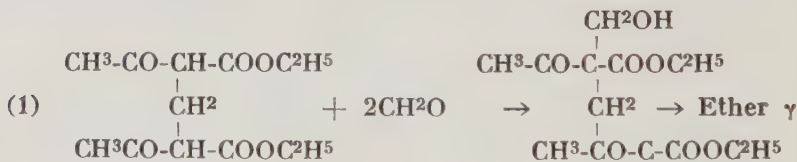
L'éther VI résulte d'une cyclisation par semiacétalisation analogue à celle du lévulose.

L'éther VII résulte d'une double cyclisation par céto-lisation et semiacétolisation internes.

L'éther X résulte d'une cyclisation pyranique.

ETHER γ

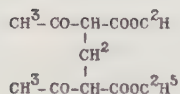
Cet éther résulte de la condensation : soit de deux molécules de formaldéhyde avec une molécule d'éther méthylène-bis-acétylacétique (1) soit de trois molécules de formaldéhyde avec deux molécules d'éther acétylacétique (2).



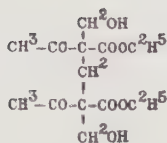
Nous verrons par la suite que cette dernière réaction est la plus intéressante pour la préparation de l'éther γ .

a) Modes d'obtention

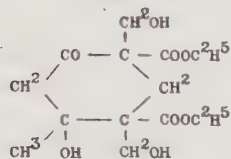
α) Condensation des deux molécules de formaldéhyde avec une molécule d'éther méthylène-bis-acétylacétique.



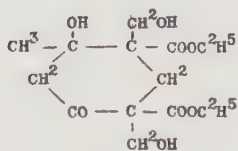
I



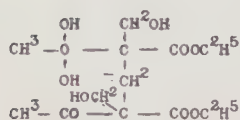
II



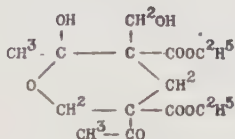
III



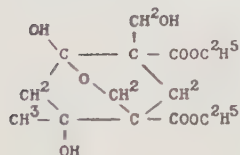
IV



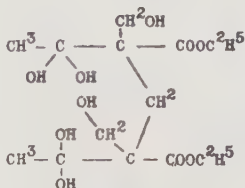
V



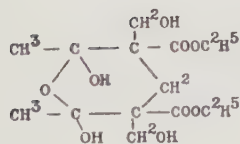
VI



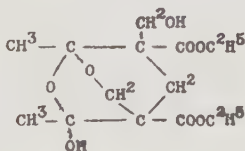
VII



VIII



IX



X

On opère sur les quantités suivantes :

Ether méthylène-bis-acétylacétique ..	68 gr.
Formol à 35 %	48 gr.
CO ³ K ²	0,5 gr.

On fait le mélange directement et on constate une élévation immédiate de la température jusque vers 30°. Après refroidissement, on agite à la machine pendant 6 heures. Au bout de ce temps la réaction au FeCl³ est négative. On extrait à l'éther, lave à H²SO⁴ dilué, puis à l'eau, sèche sur SO⁴Mg, et précipite enfin avec de l'éther de pétrole. On obtient ainsi 42 gr. de produit huileux qui cristallise peu après. L'évaporation du mélange éther-éther de pétrole jusqu'à disparition du solvant, conduit encore à 25 gr. de produit qui cristallise aussi. On obtient donc, dans l'ensemble, 67 gr. de solide dont les cristaux fondent à 101°.

β) Condensation d'une molécule de formaldéhyde avec une molécule d'éther méthylène-bis-acétyl-acétique.

Au cours de nos études sur les éthers α et β, nous avons effectué cette condensation, mais, contrairement à ce que nous avons pensé, nous avons obtenu partiellement un produit solide fondant à 101°, et c'est pour cela que cette réaction figure dans ce chapitre.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether méthylène-bis-acétylacétique ..	68 gr.
Formol à 35 %	21,5
CO ³ K ²	0,5

On agite le mélange à la machine pendant quatre heures. Au bout de ce temps, il n'y a plus aucune réaction colorée avec le perchlorure de fer. On extrait à l'éther, lave à H²SO⁴ 10 %, puis à l'eau et sèche la solution éthérée sur SO⁴Mg. On ajoute de l'éther de pétrole, il se prépare une huile qu'on décante ; la couche éther-éther de pétrole est évaporée à l'air.

Huile séparée	43 gr.
Résidu d'évaporation	25 gr.

68 gr.

En laissant séjourner à l'air, il se forme bientôt des cristaux qu'on essore (F: 101°). On prélève 12 gr. de la pâte cristalline ainsi obtenue et l'on obtient 6,5 gr. de liquide incristallisable et 5,5 gr. de solide.

Nous n'avons pas eu le temps matériel de faire l'étude du liquide qui, pas plus que de solide, ne donne de coloration avec le perchlorure de fer. En raison des proportions moléculaires (1/1) d'éther méthylène-bis acétylacétique et de CH_2O mises en œuvre dans cet essai, c'est-à-dire en raison de l'excès d'éther méthylène-bis-acétylacétique dans la réaction, nous nous demandons si le produit liquide obtenu n'est pas une forme isomérique de l'éther méthylène-bis-acétylacétique: nous avons constaté, en effet, que cet éther mis en contact prolongé avec CO_3K^2 se transforme à la longue en un liquide huileux *qui ne colore pas le perchlorure de fer*. Malheureusement, le temps nous a manqué pour pousser plus loin cette étude.

γ) Condensation de trois molécules de formaldéhyde avec deux molécules d'éther acétylacétique.

La réaction la plus simple que l'on puisse imaginer est la formation de l'éther diméthylol-méthylène-bis-acétylacétique qui conduit à l'éther γ.

Nous avons mis au point une méthode de préparation basée sur cette réaction.

Mode opératoire.

On condense directement le formaldéhyde avec l'éther acétylacétique à la température de 28° .

On opère sur les quantités suivantes :

Ether acétylacétique (2 mol.)		130 gr.
Carbonate de potassium		10 gr.
Eau		15 cc.
Alcool		10 cc.
Formol à 30 % (3 mol.)		150 cc.

On mélange l'éther acétylacétique avec la solution hydro-alcoolique de carbonate de potassium. On verse ensuite par petites fractions le formaldéhyde. La température du mélange s'élève et on règle les additions successives en agitant constamment d'une façon telle que cette température se maintienne à 28° environ. On agite ensuite à la machine pendant 12 heures à la température ordinaire ; à ce moment, on constate qu'il s'est formé dans le mélange une masse solide blanche qu'on essore. On lave à l'eau à plusieurs reprises pour éliminer le formaldéhyde et le carbonate de potassium qui pourraient y être retenus. On obtient ainsi 149 gr. de produit brut, qu'on recristallise dans un mélange à volumes

égaux d'éther et d'éther de pétrole, et lave le précipité après essorage, à l'éther-éther de pétrole. Dans cette recrystallisation, 60 gr. de produit brut donnent naissance à 40 gr. de produit recrystallisé, qu'on laisse séjourner d'abord à l'air puis dans le vide sulfurique. Les cristaux ainsi obtenus fondent à 101° et sont donc constitués par l'éther recherché $C^{15}H^{24}O^8$ (Ether γ).

Rendement.

A partir de 130 gr. d'éther acétylacétique, on obtient 149 gr. d'éther γ brut, ce qui constitue un rendement de 90 % par rapport à la théorie.

Le rendement à la recrystallisation est de 66 % par rapport au produit brut: le rendement total est donc de 59,4 % par rapport à l'éther acétylacétique initial.

Déterminations analytiques.

1° Dosage de C et H.

			Trouvé	Calculé pour $C^{15}H^{24}O^8$
s	0,3443			
CO ²	0,6918	C %	54,2	54,26
H ² O	0,2270	H %	7,3	7,23

2° Poids moléculaire.

Cryoscopie dans l'acide acétique glacial.

		Trouvé	Calculé pour $C^{15}H^{24}O^8$
s	0,9935		
Ac. acétique .	26,0435 M	334	332
Δ	0,445		

b) Propriétés physiques.

Cet éther se présente sous forme de cristaux blancs inodores, non hygroscopiques. Soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, l'acide acétique, il est insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole.

Le point de fusion du produit recrystallisé est de 101°, la solution alcoolique de cet éther n'est pas colorée par le perchlorure de fer et il ne décolore pas l'eau de brome.

c) Propriétés chimiques.

Détermination des différentes fonctions.

a) Fonction cétone.

α Action de l'hydrate d'hydrazine.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether γ (1 mol.)	10 gr.
Alcool	10 gr.
Hydrate d'hydrazine (2 mol. + excès)	9 gr.

On verse l'hydrate d'hydrazine dans la solution alcoolique de l'éther. On constate un échauffement instantané, la température monte à 30° environ. Bientôt il se sépare un solide jaune et ce dépôt augmente avec le temps. Au bout de 24 heures, on essore, lave à l'eau, puis à l'éther. On recueille ainsi 6 gr. de produit solide fondant à une température voisine de 300°.

Déterminations analytiques.

a) Dosage de C et H.

s	0,2982		Trouvé
CO ²	0,5677	C %	51,9
H ² O	0,1670	H %	6,26

b) Dosage de N

s	28,1		
P corr.....	751,9		
te	150	N %	28,7

Valeurs calculées pour	C %	H %	N %
Bis pyrazolone de l'éther diméthylol-méthylène-bis-acétylacétique	49,2	5,9	20,8
Dihydrazone de l'éther diméthylol méthylène-bis-acétylacétique	50,8	6,2	15,8
Bis-pyrazolone de l'éther méthylène-bis-acétylacétique . . .	51,91	5,76	26,9

Avec l'hydrate d'hydrazine, on obtient donc la bis-pyrazolone de l'éther méthylène-bis-acétylacétique. En faisant un mélange de cette bis-pyrazolone avec celle de l'éther méthylène-bis-acétylacétique, on observe en effet un abaissement du point de fusion de 3° environ, par rapport au point de fusion de la bis-pyrazolone pure. Sous l'action de l'hydrate d'hydrazine, l'éther γ perd deux molécules de formaldéhyde et il se forme de l'éther méthylène-bis-acétylacétique qui réagit sur l'hydrazine.

β) Action de l'ammoniac.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether γ	10 gr.
Alcool	10 cc.

On fait barboter de l'ammoniac sec dans la solution alcoolique de l'éther γ pendant une heure environ en refroidissant avec de l'eau glacée. On évapore ensuite l'alcool, on obtient un précipité jaune clair qu'on essore et recristallise dans un mélange alcool-éther. Le produit ainsi obtenu fond à 174° et son mélange avec le dérivé dihydropyridique de l'éther méthylène-bis-acétylacétique fond à cette même température : nous sommes donc en présence du dérivé dihydropyridique de cet éther.

CONCLUSION. — L'éther γ en solution alcoolique et sous l'action de l'ammoniac, perd de la formaldéhyde et l'éther méthylène-bis-acétylacétique qui se forme sans doute réagit sur l'ammoniac pour donner le dérivé dihydropyridique.

γ) Action de la phénylhydrazine.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether γ	2 gr.
Phénylhydrazine	2 gr.
Alcool	5 cc.

La solution alcoolique abandonnée à elle-même ou diluée par addition d'eau ne laisse déposer aucun produit défini. Il reste finalement un résidu résineux.

b) Fonction alcool.

α) Action du chlorure d'acétyle.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether γ (1 mol.)	50 gr.
Chlorure d'acétyle (2 mol.)	50 gr.

On fait réagir le chlorure d'acétyle sur l'éther, d'après le mode opératoire habituel (voir acétylation de l'éther diméthylolacétylacétique page 31). Finalement on obtient une huile résineuse, indistillable et incristallisable.

Nous avons effectué sur ce même éther une acétylation d'après le mode opératoire de Schotten-Baumann modifié par Einhorn en milieu pyrique.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether γ	20 gr.
Chlorure d'acétyle	20 gr.
Pyridine	200 cc.

On dissout l'éther γ dans la pyridine et ajoute le chlorure d'acétyle par gouttes. A chaque goutte, il se produit une vive réaction et le mélange prend une coloration rouge. On verse ensuite dans l'eau glacée, et il se précipite immédiatement un produit solide qui fond, après recristallisation dans l'alcool à 79°, et son mélange avec le dérivé acétylé de l'éther α , fond aussi à 79°. On est donc en présence de ce même dérivé acétylé.

Il faut admettre qu'en milieu pyridique, l'éther γ perd une molécule de formaldéhyde et forme par la suite le dérivé acétylé de l'éther α . Nous verrons dans les conclusions générales de ce chapitre que cette action du chlorure d'acétyle laisse le champ complètement ouvert au point de vue des hypothèses qu'on peut formuler quant à la constitution de l'éther γ .

β) Action de l'isocyanate de phényle.

Un mélange d'isocyanate de phényle et d'éther γ abandonné à lui-même conduit à une huile résineuse dont nous n'avons pas pu établir la constitution, mais nous n'avons jamais obtenu de diphénylurée.

c) *Fonction éther-sel.*

Toutes les tentatives d'obtention de l'acide correspondant à l'éther aussi bien par hydrolyse acide que par hydrolyse basique sont restées infructueuses. Nous n'avons pu jusqu'à présent isoler aucun produit défini et nous devons noter au surplus que les produits ultimes de ces hydrolyses sont des huiles insolubles dans l'eau et ne présentant aucun caractère acide.

De cette étude chimique on peut déduire les conclusions suivantes :

L'éther γ comme l'éther α engendre, par action de la phénylhydrazine et de l'ammoniac respectivement la bispyrazolone et le dérivé dihydropyridique de l'éther méthylène-bis-acétylacétique.

D'autre part, l'action du chlorure d'acétyle sur l'éther α donne naissance au dérivé acétylé de l'éther γ . La structure de ces deux éthers est donc sans doute analogue. Un premier examen spectroscopique dans l'U. V. a démontré l'absence de fonction cétone libre dans l'éther γ .

Les seules formules de constitution qui, pour ces raisons peuvent entrer en ligne de compte sont les formules IV et VII. Elles permettent, en effet, de concevoir la formation d'un acétate correspondant non pas à l'éther α , mais à l'un de ses produits de déshydratation.

De ces deux formules, la formule IV s'accorderait avec toutes les considérations expérimentales, la formule VII, par contre, concorderait mieux avec l'examen spectroscopique dans l'U. V.

CONCLUSIONS

1. Nous avons montré, au cours de nos recherches, que le formaldéhyde est susceptible de se combiner à l'éther acétylacétique en donnant naissance à un produit de fixation direct, sans élimination d'eau.

Le cétol ainsi obtenu, l'éther $\alpha\alpha$ -diméthylol-acétylacétique, dont nous avons fixé les conditions exactes de préparation, n'avait jamais été isolé, jusqu'à présent, dans les innombrables recherches auxquelles a donné lieu l'étude de la condensation de l'aldéhyde formique avec l'éther acétylacétique.

II. — Nous avons établi, d'une façon certaine, la constitution de l'éther $\alpha\alpha$ -diméthylol-acétylacétique tant par nos déterminations analytiques que par la transformation de cet éther, d'une part, en dérivé diacétylé, ce qui démontre l'existence de deux fonctions alcool, d'autre part, en cétimine, ce qui met en évidence l'existence d'une fonction cétone.

III. — L'éther $\alpha\alpha$ -diméthylol-acétylacétique, stable à la température ordinaire, se transforme sous l'action de la chaleur. Cette transformation ne résulte pas de la scission attendue d'une ou deux molécules d'aldéhyde formique avec formation de l'éther α -monométhylol-acétylacétique et respectivement de l'éther acétylacétique : elle donne naissance à des produits de condensation de la série méthylène-bis-acétylacétique à poids moléculaire élevé dont nous n'avons pu, faute de temps, étudier le mécanisme exact de formation.

IV. — Les essais d'hydrolyse auxquels nous avons soumis l'éther $\alpha\alpha$ -diméthylol-acétylacétique ne nous ont pas permis d'obtenir l'acide correspondant, évidemment instable, ni de caractériser la formation des produits de décomposition de cet acide, en particulier le diméthylol-acétone. Ces essais seront cependant repris.

V. — Si nous avons pu préparer, avec de bons rendements, l'éther $\alpha\alpha$ -diméthylol-acétylacétique, nous n'avons pu parve-

nir, au contraire, à obtenir l'éther α -monométhylol-acétylacétique. Dans toutes les réactions où cet éther aurait pu se former : condensation directe équimoléculaire de l'aldéhyde formique avec l'éther acétylacétique ou dissociation partielle de l'éther $\alpha\alpha$ -diméthylol-acétylacétique, nous n'avons jamais pu isoler, jusqu'à présent de produit bien défini. Nous sommes cependant conduits à admettre que l'éther monométhylol-acétylacétique, instable dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placé, se forme réellement, mais se déshydrate avec formation d'éther α -méthylène-mono-acétylacétique et de ses produits de polymérisation.

VI. — Le mode opératoire que nous avons établi pour l'obtention de l'éther $\alpha\alpha$ -diméthylol-acétylacétique, par condensation de l'aldéhyde formique avec l'éther acétylacétique, s'applique, plus aisément encore, à la condensation de l'aldéhyde formique avec les éthers α -monoalcoyl-acétylacétiques et c'est donc une méthode générale d'obtention de ces éthers.

Nous avons pu ainsi préparer l'éther α -monométhylol- α -méthylacétylacétique. Cet éther qui, contrairement à l'éther α -monométhylol-acétylacétique, n'est pas susceptible de se déshydrater, a pu être facilement isolé et caractérisé chimiquement aussi bien par les déterminations analytiques que par l'obtention de l'oxime et du dérivé acétylé correspondant.

VII. — A l'éther méthylène-bis-acétylacétique, produit de condensation, connu de longue date, de l'aldéhyde formique avec l'éther acétylacétique, correspondent des dérivés mono et diméthylolés. Nous avons établi leurs modes, indirect ou direct, de formation, sans malheureusement avoir le temps matériel de poursuivre nos recherches jusqu'à leur conclusion définitive. Nous avons ainsi isolé, suivant les conditions expérimentales :

1° Deux formes isomériques, l'une solide (α), l'autre liquide (β), d'un éther correspondant à la fixation d'une molécule de formaldéhyde sur l'éther méthylène-bis-acétylacétique qui s'obtiennent, toutes deux, par condensation de l'éther $\alpha\alpha$ -diméthylol-acétylacétique avec l'éther acétylacétique.

2° Un éther (γ) résultant de la condensation directe de deux molécules de formaldéhyde avec l'éther méthylène-bis-acétylacétique. Ces trois éthers se forment aussi, dans des conditions expérimentales précises et d'ailleurs différentes,

par action directe de l'aldéhyde formique sur l'éther acétyl-acétique.

Nous avons cherché, sans y parvenir jusqu'à présent d'une façon certaine, à établir la structure moléculaire, certainement cyclique, de ces trois éthers. Nous nous réservons cette étude.

Au cours de ce travail, nous avons préparé les produits nouveaux suivants :

Ether $\alpha\alpha$ diméthylol-acétylacétique.

Diacétate de l'éther $\alpha\alpha$ diméthylol-acétylacétique.

Cétimine de l'éther $\alpha\alpha$ diméthylol-acétylacétique.

Ether α méthyl- α méthylol-acétylacétique.

Acétate de l'éther α méthyl- α -méthylol-acétylacétique.

Oxime de l'éther α -méthyl- α -méthylol-acétylacétique.

Forme isomérique (α) de l'éther monométhylol-méthylène-

Dérivé acétylé $C^{16}H^{22}O^7$ correspondant au produit de déshydratation de l'éther.

Forme isomérique (β) de l'éther monométhylol-méthylène-bis-acétylacétique.

Forme isomérique (γ) de l'éther $\alpha\alpha'$ -diméthylol-méthylène-bis-acétylacétique.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

*Les numéros de cet index correspondent aux chiffres
entre parenthèses dans le texte*

- (1) Knoevenagel et Klages, A. 281, p. 94.
- (2) Wulfing, D. R. P. 80.216, Frdl. 4, 1315.
- (3) Rabe et Elze, A. 323, p. 97.
- (4) Rabe et Rahm, A. 332, p. 3 et 10.
- (5) Knoevenagel, B. 36, 2119.
- (6) J. Decombes, An. 18, p. 182 ; C.
- (7) Harries, B. 34, p. 636.

ABREVIATIONS

A : Liebigs Annalen der Chemie.
An : Annales de Chimie.
B : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
C : Chemisches Zentralblatt.
Frdl : Friedlanderis Patentschriften.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Spectres X des Substances Organiques

Vu et approuvé :

Paris, le 14 Avril 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer,

LE RECTEUR
DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
S. CHARLETY.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	9
BIBLIOGRAPHIE	13
PARTIE EXPERIMENTALE :	
A. — Dérivés méthyloliques de l'éther acétylacétique et de l'éther α -méthylacétylacétique	17
I. — Condensations du formaldéhyde avec l'éther acétylacétique	17
1. — Ether $\alpha\alpha$ -diméthylolacétylacétique	17
Diacétate de l'éther $\alpha\alpha$ -diméthylolacétylacétique	31
Cétimine de l'éther $\alpha\alpha$ -diméthylolacétylacétique	35
2. — Ether monométhylol-acétylacétique	44
II. — Condensation du formaldéhyde avec l'éther α -méthyl-acétylacétique	51
Ether α -méthylol- α -méthyl-acétylacétique	51
Acétate de l'éther α -méthylol- α -méthyl-acétylacétique	55
Oxime	57
B. — Dérivés méthyloliques de l'éther méthylène-bis-acétylacétique	59
I. — Formes isomériques de l'éther monométhylol-méthylène-bis-acétylacétique	59
1. — Ether α	62
Dérivé acétylé $C^{16}H^{22}O^7$	64
2. — Ether β	67
II. — Formes isomériques de l'éther diméthylol-méthylène-bis-acétylacétique	73
Ether γ	74
CONCLUSIONS	83



IMPRIMERIE SPECIALE
DE
MM. VIGOT Frères



